

**Untersuchungen von Tantalfolien nach
Ionenimplantation (H,D, 3,4 He) mit
Hilfe des Mössbauereffektes an 181 Ta**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Physik und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Jürgen Rolf Goetz
aus München

Bochum 1979

**Untersuchungen von Tantalfolien nach
Ionenimplantation (H,D, $^3,^4\text{He}$) mit
Hilfe des Mössbauereffektes an ^{181}Ta**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Physik und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Jürgen Rolf Goetz
aus München

Bochum 1979



Dissertation eingereicht am: 15.11.1979
Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.1979
Referent: Dozent Dr. H. Micklitz
Korreferent: Prof. Dr. J. Kübler

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	4
I. Einleitung	5
II. Theoretische Grundlagen	
2.1 Metall-Gas Systeme	8
2.2 Mössbauerspektroskopische Messgrößen	11
III. Experimentelle Anordnung	
3.1 Quellenpräparation	17
3.2 Absorberpräparation	
3.2.1 UHV-Reinigung der Ta-Folien	18
3.2.2 Implantation	19
3.2.3 Abbremsung, Reichweite und Schädigungs- rate von Ionen in Festkörpern	21
3.3 Mössbauerspektroskopische Messungen	
3.3.1 Kernphysikalische Daten des Isotops ^{181}Ta	23
3.3.2 Mössbauer Messplatz	24
3.4 Helium Nachweisuntersuchungen	26
IV. Ta-H Systeme	
4.1 Messungen bei Raumtemperatur	28
4.2 Temperaturmessungen an Ta-H Systemen	35
V. Ta-He Systeme	
5.1 He-Nachweisuntersuchungen	47
5.2 Messungen bei Raumtemperatur	51
5.3 Temperaturmessungen an Ta- $^{3,4}\text{He}$ Systemen	56
5.4 Diskussion möglicher He-Diffusionsmodelle	59
VI. Literaturverzeichnis	63

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über Messungen des Diffusionsverhalten von Wasserstoff und Helium in Tantal mit Hilfe des Mössbauereffektes am Isotop ^{181}Ta berichtet. Beide Elemente werden mit einem Beschleuniger im Ionenimplantationsverfahren in Tantal eingelagert.

Die in Ta-Absorbern implantierten H-Atome führen zu einer Veränderung der ^{181}Ta -Isomerieverschiebung S , bedingt durch eine Absenkung der Elektronendichte am ^{181}Ta -Kernort. Die Isomerieverschiebung zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit, wobei eine vom linearen Verhalten abweichende Veränderung von S in zwei Temperaturintervallen von 70-100 K (Stufe I) und 170-250 K (Stufe II) beobachtet wird. Entgegen der Interpretation von Heidemann (1978) wird die Stufe I, die von ihm nicht beobachtet wurde, als Relaxationsstufe, Stufe II als ein H-Ausscheidungsvorgang verstanden. Dabei meint Relaxationsstufe den Übergang von einem Zustand in dem praktisch alle Ta-Atome während der Mössbauer-"Messzeit", gegeben durch eine Korrelationszeit τ_c , von schnell diffundierenden H-Atomen beeinflusst werden, zu einem anderen, in dem die meisten Ta-Atome auf Grund der Verlangsamung der Diffusion keinen Einfluß vom H merken.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem System Ta-He. Der Hauptanteil des implantierten He verbleibt am Brennfleck, wie mit einer Vakuumextraktion der Proben und über eine Kernnachweisreaktion, $^3\text{He} (d,p) ^4\text{He}$, gezeigt werden kann. In geringen Mengen wird He offensichtlich interstitiell gelöst, bzw. an Gitterdefekten getrappt außerhalb der Implantationsstelle nachgewiesen.

Zur Erklärung der Temperaturmessung an He implantierten Ta-Absorbern und den auftretenden Isomerieverschiebungsänderungen in den Mössbauerspektren, werden drei mögliche Diffusionsmodelle diskutiert.

I. Einleitung

Metall - Gas - Systeme haben schon seit langem ein breites technologisches, wie auch wissenschaftliches Interesse gefunden.

Die umfangreichsten Arbeiten wurden bisher an Wasserstoff - Metallsystemen gemacht. Einen guten Überblick über die Literatur der experimentellen und theoretischen Ergebnisse erhält man durch die Bände von Alefeld, Völkl (1978), Nowick (1975) und Fromm, Gebhardt (1976). Das starke Interesse an Metall - Wasserstoff - Systemen (M - H) ist begründet, einmal durch die relativ problemlose Präparationsmethode, der vorallem in den 5-d Übergangsmetallen erstaunlich großen H-Löslichkeit und der ebenfalls in diesen Metallen beobachteten leichten Beweglichkeit der H-Atome.

An Metall-Helium-Systemen (M-He) gibt es bisher im Vergleich dazu kaum Untersuchungen, bedingt dadurch, daß die Herstellung solcher Systeme aufwendiger ist. Neben dem rein akademischen Interesse, welches man am Verhalten von Helium in Metallen haben kann, gibt ein eventuell einmal funktionierender Fusionsreaktor eine zusätzliche Motivation Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen. Da bei diesem Reaktortyp als Reaktionsprodukt Helium anfällt, wird die Frage zu klären sein, wie diese energiereichen He-Atome die Materialeigenschaften der Wandungen beeinflussen.

Das untersuchte Übergangsmetall (5-d) Tantal besitzt neben der hohen H-Löslichkeit und H-Beweglichkeit, was es für Diffusionsuntersuchungen außerordentlich interessant macht (McLellan 1973; Völkl 1978, 8.331ff), obendrein eine sehr empfindliche, da langlebige und niederenergetische, Mössbauerresonanz (6.2keV; 6.8 μ s) (Sauer 1969). Das Mössbauerisotop bildet in diesem M-H System das Wirtsgitter, und wird nicht als Messsonde in Systeme eingebaut. Als Messsonde gestattete es nur Aussagen über die unmittelbare Umgebung des Isotops und ließe Rückschlüsse auf das Wirtsgitter nur begrenzt zu. Es steht eine Untersuchungsmethode zur Verfügung, die es ermöglicht Energieverschiebungen von einigen 10^{-9} eV aufzulösen.

Diese Mössbauerresonanz wurde bereits zu H-Diffusionsuntersuchungen erfolgreich angewandt (Heidemann 1976 und 1978). Es erscheint daher am erfolgversprechendsten zu sein mit dieser empfindlichen Resonanz He-Systeme zu untersuchen, da, wenn überhaupt, nur sehr geringe Effekte bei der Beladung mit Helium zu erwarten sind.

Zur Beladung von Metallen mit Wasserstoff bieten sich drei Wege an. Man kann den Wasserstoff elektrolytisch in einer 0.1n H_2SO_4 -Lösung in die Probe einlagern. Die Proben kommen dann allerdings erst nach mehreren Tagen in ein thermodynamisches Gleichgewicht, verursacht von einer Oberflächen gehemmten Diffusion (Heidemann 1974). Die Beladung aus der Gasphase nach einer Hochtemperaturreinigung im Ultrahochvakuum bietet sich bei dem als empfindlichen Gettermaterial bekanntem Tantal an. Den Druck-Konzentration-Temperatur (PCT) Diagrammen (Veleckis 1969) kann man die Bedingungen entnehmen, die zum Einstellen bestimmter H-Konzentrationen erforderlich sind.

Beide bisher genannten Methoden haben aber den Nachteil, daß die H-Konzentration nur zuvor erstellten Eichkurven entnehmbar, deshalb mit großen Fehlern behaftet, oder erst nachträglich zumeist auf destruktivem Wege feststellbar ist.

Ein aufwendiges Experiment, das diese Schwierigkeiten behebt, ist das Beladen der Proben mit einem Beschleuniger. Hierbei wird über eine Strommessung die implantierte Ionenmenge mit kleinerem Fehler und unmittelbar bei der Probenherstellung bestimmbar. Obendrein lassen sich viele Systeme nur auf diese Weise herstellen, so auch das untersuchte Ta-He System. Um Helium aus der Gasphase in Tantal einlagern zu können, wären hohe Drucke und Temperaturen erforderlich. Bei der verfügbaren Reinheit von Heliumgas zerstörten die mitgelösten Verunreinigungen, im wesentlichen O,N,H, die empfindliche Mössbauer-Tantalresonanz.

Nachteil der Implantationsmethode ist ohne Zweifel die Schwierigkeit Proben mit sehr hohen Implantat-Konzentrationen herzustellen, da hierfür lange Strahlzeiten erforderlich sind.

Bei den Untersuchungen, über die in dieser Arbeit berichtet wird, fiel dieser Nachteil allerdings nicht ins Gewicht, da nur kleine Implantationsdosen erforderlich waren, um zu befriedigenden Aussagen zu kommen.

Die Arbeit teilt sich in zwei Hauptabschnitte. Zum einen wird über Untersuchungen an Ta-H Systemen berichtet. Diese Experimente wurden zunächst durchgeführt, um die Beladungsmethode zu testen und mit den schon bekannten Ergebnissen vergleichen zu können.

Dabei konnten erfreulicherweise einige neue Ergebnisse gefunden werden, die allerdings teilweise im Widerspruch zu bereits veröffentlichten Arbeiten stehen (Heidemann 1978) und somit eine Neuinterpretation bisheriger Messungen erfordern.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit Ta-He Systemen. Ziel der Untersuchung ist zunächst zu klären, inwieweit implantiertes Helium im Tantal-Wirtsgitter verbleibt. In diesem Fall interessiert der Einfluß des gelösten Heliums auf das Tantal-Mössbauerspektrum. Daran anschließend wäre die mehrfach vermutete Existenz von interstitiell gelöstem Helium möglicherweise nachweisbar, und damit gewönne man Aussagen über das Diffusionsverhalten von Helium. Dies ließe sich dann in ähnlichen Modellvorstellungen beschreiben wie die Diffusion von Wasserstoff in Metallen.

II. Theoretische Grundlagen

2.1 Metall-Gas Systeme

Einige für die folgende Diskussion der Messergebnisse erforderlichen Begriffe über Metall-Gas Systeme werden an dieser Stelle eingeführt. Vornehmlich werden die Betrachtungen auf Ta-H Systeme beschränkt bleiben.

In den kubischen Ta-Gitter (bcc) wird H auf Tetraederplätzen eingebaut, wie man Neutronenstreuexperimenten entnimmt (Somenkov 1969; Petrunin 1970). Die Aktivierungsenergie für

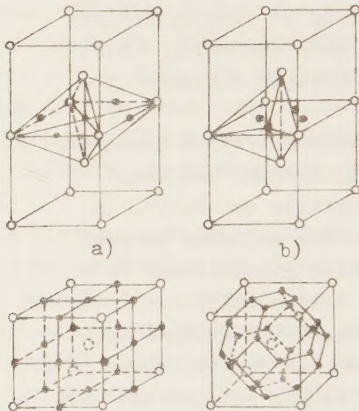


Abb.1: a) Oktaeder- b) Tetraeder-
plätze eines bcc-Gitters
(Nowick 1975 S.234)

Tetraederplatzdiffusion in Metallen liegt im Bereich von 150 meV.

O,N wird auf Oktaederplätzen eingebaut (Leigh 1971; Tewary 1973)

Die Aktivierungsenergie für Diffusion über Oktaederplätze ist erheblich größer als über Tetraederplätze, sie beträgt ungefähr 500meV. In nebenstehender Abbildung sind die Oktaeder- bzw. Tetraederplätze für ein bcc-Gitter dargestellt. Über die Lokalisation von He in Tantal sind keine

Arbeiten bekannt. Auf Grund des größeren Kovalenzradius von He im Vergleich zu H und auch zu O,N vermutete man die Lösung von He auf Oktaederplätzen im Ta-Wirtsgitter, die niedrige Aktivierungsenergie von 50meV (Verdini 1968) ließe eher auf Tetraederplatzdiffusion schließen. Die zitierte Arbeit ist übrigens die einzige, in der über interstitielle He-Diffusion in Ta berichtet wird. Bei Implantation mit einer Energie, die ausreicht um Defekte im Wirtsgitter zu erzeugen, wird He allerdings nicht nur interstitiell gelöst. Vornehmlich werden bis zu 5 Atome auf Gitterdefekten und Fehlstellen

in Form von Hanteln getrappt. Dies konnte unter anderem bei Messungen an Cu (Blewer 1974) und W (Picraux 1974) festgestellt werden. Die Ergebnisse von Blewer stehen in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Arbeiten von Wilson (1976).

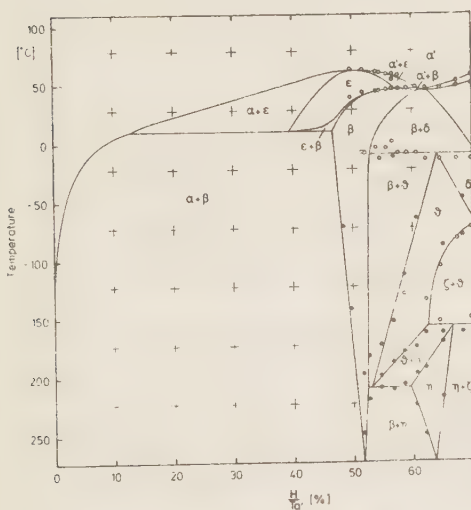


Abb. 2: Ta-H Phasendiagramm
(Alefeld 1978)

In Abbildung 2 ist ein interessierender Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von Ta-H Systemen wiedergegeben. Diesem entnimmt man in welcher Form der H in dem Wirtsgitter bei einer bestimmten Temperatur und H-Konzentration gelöst ist, ob man eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen H-Atomen berücksichtigen muß oder nicht. Dabei entspricht die α -Phase dem gasförmigen (keine WW), die α' -Phase dem flüssigen (schwache WW) die β -Phase (stärkere WW) dem festen Zustand mit einer

weitreichenden Fernordnung. Weitere Phasen (ϵ , δ , ζ , η etc.) lassen sich durch unterschiedliche Anordnungen charakterisieren. Ist H in der α -Phase in das Wirtsgitter eingebaut, wird die Gittersymmetrie nicht erniedrigt. Das Ta-Gitter bleibt kubisch raumzentriert, man beobachtet nur eine lineare Gitteraufweitung. Im Falle der β -Phase tritt eine tetragonale Verzerrung auf, deren Größe eine Beobachtung der Ta-Mössbauerresonanz unmöglich machen sollte (Heidemann 1974 S. 18ff). Bisher wurden am α - β Phasenübergang allerdings noch keine Mössbauer-Untersuchungen durchgeführt.

Den P-C-T Diagrammen (pressure-composition-temperature) entnimmt man neben den für die Beladung aus der Gasphase wichtigen

Daten noch eine entscheidende, allen 5-d Übergangsmetallen spezielle Eigenschaft. Es handelt sich hierbei um das sogenannte "Löslichkeitsloch" (miscibility gap). Vermessen wurde es an PdAg-H Systemen (Buck 1972; s.Abb.3). Extrapolation der von Veleckis (1969) gemessenen PCT-Diagrammen an Ta-H (s.Abb.4), die in ihrem Verlauf an die van-der-Waalschen Isothermen des realen Gases erinnern, ergeben eine kritische Temperatur von 214.5 K für das Ta-H System. Die Qualität dieser Abschätzung wird gestützt durch eine experimentelle Arbeit (Alefeld 1969) an Nb-H Systemer nahe dem sog.kritischen Punkt, der von Veleckis mit 456 K angegeben wurde, und somit in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (459 K) steht. Den kritischen Bereich kann man als Koexistenzphase zwischen Gittergas und Gitterflüssigkeit ansehen.

Für Ta-He Systeme sind weder Phasendiagramme noch PCT-Diagramme bisher bekannt.

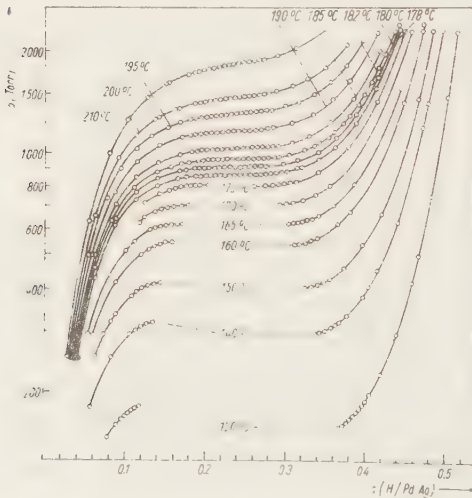


Abb. 3: Druck-Konzentrations Isotherme (Buck 1972) von PdAg-H

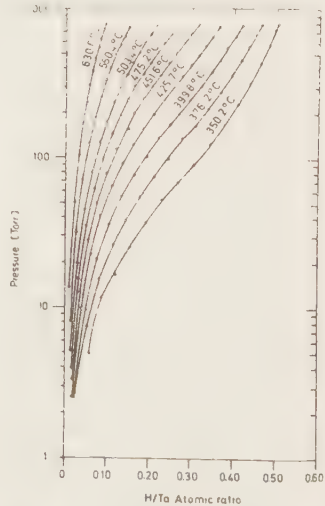


Abb. 4: Druck-Konzentrations Isotherme (Veleckis 1969) von Ta-H

Die Diffusion interstitiell gelöster Atome läßt sich mathematisch folgendermaßen beschreiben:

$$(2.1) \quad D = D_0 \exp \left\{ - \frac{E}{k_B T} \right\}$$

wobei: D_0 Diffusionskoeffizient
 E Aktivierungsenergie
 k_B Boltzmannfaktor
 T Temperatur

Findet die Diffusion über Tetraederplätze in einem bcc-Gitter statt, gilt für den Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient D , der Sprungfrequenz Γ und damit der mittleren Verweildauer τ_r (Kehr 1975):

$$(2.2) \quad D = \frac{a^2 \Gamma}{12} = \frac{a^2}{12 Z \tau_r}$$

wobei: a Gitterkonstante
 Z Zahl der nächsten Nachbarplätze
 $Z=4$ für bcc-Gitter

Dieser Zusammenhang ist deshalb von Bedeutung, da sich, wie im folgenden gezeigt werden wird, der Mössbauerspektroskopie nur die mittlere Verweildauer erschließt.

2.2 Mössbauerspektroskopische Messgrößen

Die mössbauerspektroskopischen Messgrößen sind die Isomerieverschiebung, Linienbreite, Quadrupol- und magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung.

Tantal ist paramagnetisch und von kubischer Symmetrie, die durch H-Dotation, solange man, wie in dieser Arbeit geschehen, in der α -Phase verbleibt, nicht geändert wird. Als Messgrößen entfallen somit die Quadrupol- und die magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung, infolge schneller paramagnetischer Relaxation.

Relevante Messgrößen sind also die Isomerieverschiebung, als eine sehr wesentliche und genau zu vermessende Größe, und die Linienbreite, die zwar mit größerem Fehler behaftet eine hilfreiche Stütze in der Diskussion der Messergebnisse darstellt.

Isomerieverschiebung

Die Isomerieverschiebung S resultiert aus der Coulomb-wechselwirkung eines Kerns mit endlicher Ausdehnung und jenen Elektronen mit nichtverschwindender Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort.

Unter der Annahme, daß Kern- und Elektronenladungsverteilung voneinander unabhängige Größen sind, und die Elektronenladung gleichmässig im Kern verteilt ist, was nur bei nicht-relativistischer Betrachtung zutrifft, gilt (vgl. Shenoy 1978):

$$(2.3) \quad S = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \Delta \langle r^2 \rangle \left(|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_Q^2 \right)$$

wobei: Z Ordnungszahl des Kerns

e Elementarladung

$\Delta \langle r^2 \rangle$ Differenz des mittleren quadratischen Ladungsradius des Kerns im angeregten und im Grundzustand

$|\psi(0)|_{A,Q}^2$ Elektronendichte am Kernort im Absorber bzw. in der Quelle

Für ^{181}Ta gilt:

$$Z = 73,$$

$$\Delta \langle r^2 \rangle = -(5 \pm 2) \cdot 10^{-2} \text{ fm}^2$$

Wird H in der Ta-Absorberfolie gelöst, verschiebt sich die Resonanzlinie zu höherer Energie hin. Auf Grund des negativen $\Delta \langle r^2 \rangle$ bedeutet dies eine Abnahme der Elektronendichte am Kernort mit zunehmender H-Konzentration. Dies ist bedingt durch zwei H-induzierte Effekte:

einerseits durch eine Volumenaufweitung, die makroskopisch bestimmbar ein Drittel der gemessenen Isomerieverschiebungsänderung ausmacht, und anderseits durch eine Beeinflussung der elektronischen Struktur des Wirtsgitters. Zu letzterer gibt es zwei mögliche Interpretationen. Im einen Modell wird angenommen, daß die Elektronen vom H die leeren Ta 5-d Zustände des Leitungsbandes auffüllen und aus dadurch geänderten Abschirmverhältnissen heraus eine Absenkung von $|\psi(0)|_A^2$ resultiert (Mattheis 1970).

Das zweite, etwas realistischere Bild geht von s-p ähnlichen Zuständen und der Bildung lokalisierter M-H Bindungen aus, welche zu einer Absenkung der Elektronendichte am Kernort des Wirtsgitters führen. Dieses Modell wurde an Pd-H Systemen entwickelt (Eastman 1971; Zbasnik 1976; Faulkner 1976), mit Erfolg an Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag-H Systemen in ähnlicher Form numerisch angewandt (Williams 1978), und schließlich auch durch Photoemissionsexperimenten an V-H bzw. V-D Systemen gut bestätigt (Fukai 1976).

Die totale Änderung der Isomerieverschiebung dS bei H-Dotation und konstanter Temperatur schreibt sich somit (Heidemann 1974):

$$(2.4) \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_c dV + \left(\frac{\partial S}{\partial c} \right)_V dc$$

Der erste Term ist der Volumenanteil, der zweite der oben diskutierte elektronische Anteil zur H-induzierten Änderung der Isomerieverschiebung.

Über einen Einfluß von He auf das Ta-Mössbauerspektrum ist zur Zeit noch nichts bekannt.

Die experimentell beobachtete temperaturabhängige Verschiebung der Resonanzlinie läßt sich wie folgt beschreiben (Kaindl 1973):

$$(2.5) \quad dS = \left[\left(\frac{\partial S_{s_0}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial \ln V} \right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] dT$$

Der erste Term erfaßt die SOD-Verschiebung (second order Doppler shift), der zweite die Volumenabhängigkeit der Isomerieverschiebung verursacht durch die thermische Ausdehnung des Gitters. Der dritte, anteilsmäßig größte Term stellt die explizite Temperaturabhängigkeit der Elektronendichte am Kernort dar, die durch einen d-s Elektronentransfer mit zunehmender Temperatur erklärt wird. Alle drei Terme

sind negativ. Es wird eine Elektronendichtezunahme am Ta-Kernort mit zunehmender Temperatur beobachtet. Zu dieser linearen Isomerieverschiebungsänderung wurde noch eine sprunghafte Zunahme mit wachsender Temperatur in einem diskreten Intervall beobachtet und als Relaxationsübergang beschrieben (Wegener 1975; Heidemann 1978):

$$(2.6) \quad JS = -\omega_H^3 / 4 c n \tau_r^2$$

wobei ω_H von einem H-Atom induzierte Isomerieverschiebung
 c Verhältnis H/Ta Atome
 n Mittelwert, wie oft ein H-Atom während der Diffusion wieder einen nächsten Nachbarplatz des gleichen Ta-Atoms besetzt
 τ_r mittlere Verweildauer eines H-Atoms auf einem Tetraederplatz

Linienbreite

Die Linienbreite W ist bei der ^{181}Ta -Mössbauerspektroskopie eine zwar sehr empfindliche, jedoch schwer zu reproduzierende Messgröße. Bisher ist es nicht gelungen experimentelle Linienbreiten zu erreichen, die geringer waren als das 8-10 fache der natürlichen Linienbreite W_0 .

$W_0 = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ mm/s}$ (vgl. Abschnitt 3.3.1)

$W_{\text{exp}} = 53(1) \cdot 10^{-3} \text{ mm/s}$ (Dornow 1979)

Hervorgehoben wird die Verbreiterung durch Effekte, die bereits ausführlich von anderen Autoren diskutiert wurden (Sauer 1969; Dornow 1979), und somit an dieser Stelle nur einer kursorischen Betrachtung bedürfen.

Trotz sorgfältigstem Versuchsaufbau lassen sich mechanische Vibrationen während der Messung nicht restlos vermeiden. Sie führen zu einer Verfälschung der Relativgeschwindigkeit zwischen Absorber und Quelle. Der endliche Raumwinkel und auch die endliche Absorberdicke führen zu Verbreiterungen der Linie. Lokale Abweichungen des Gitters von der kubischen

Symmetrie, erzeugt durch Kontaminationen mit Fremdatomen (in diesem Fall O,N) und durch statistisch verteilte Fehlstellen, sind die Hauptursachen für die Linienverbreiterung. Die Verbreiterung der Linienbreite durch H-Dotation wird im folgenden etwas eingehender besprochen, da im Rahmen der Diskussion der Messergebnisse darauf Bezug genommen wird.

Die bei Ta-H Systemen in der α -Phase bei Raumtemperatur beobachtete Verbreiterung der Resonanzlinie, die linear mit der H-Konzentration zunimmt (Heidemann 1976), läßt sich als Fluktuation der lokalen H-Konzentration um das Ta-Atom erklären. Dies bedingt eine Modulation der γ -Resonanz, entweder über eine Änderung von $|\psi(0)|^2_A$ des Ta-Kerns oder über eine elektrische Quadrupolaufspaltung.

Akustische Kernresonanzmessungen (Westlake 1974; Ströbel 1976) haben gezeigt, daß der Beitrag zur H-induzierten Linienverbreiterung durch elektrische Quadrupolaufspaltung zehnmal kleiner als jene Effekte der Fluktuation der Isomerieverschiebung und somit vernachlässigbar ist.

Die Linienverbreiterung kann im Bereich kleiner H-Konzentrationen formelmässig beschrieben werden durch (Wegener 1975):

$$(2.7) \quad \Delta W = 8 \pi n \omega_H^2 \tau_r$$

wobei die Bezeichnungen analog zu jenen in Gleichung (2.6) sind.

Aus der experimentell beobachteten temperaturabhängigen Linienverbreiterung läßt sich in einem Arrheniusplot die Aktivierungsenergie E_a für die H-Diffusion bestimmen, da

$$(2.8) \quad W \propto \exp \left\{ - \frac{E}{k_B T} \right\}$$

Mit Gleichung (2.7) bestimmt man τ_r und daraus mit Gleichung (2.2) den Diffusionskoeffizienten D.

Mit dem angegebenen Formalismus ist die H-Diffusion im Tantal

Wirtsgitter vollständig beschrieben.

Über eine Beeinflussung der Linienbreite durch Helium ist nichts bekannt.

III. Experimentelle Anordnung

3.1 Quellenpräparation

Die radioaktiven Quellen zur Durchführung der Mössbauer-experimente werden im wesentlichen nach einem bereits an anderer Stelle beschriebenen Verfahren hergestellt (Kaindl 1972 und 1973; Dornow 1979).

Das 6,26 keV Niveau von ^{181}Ta wird durch Elektroneneinfang von ^{181}W ($T_{1/2} = 140$ d) bevölkert (Foldy 1964). Zur Gewinnung des Ausgangsisotops ^{181}W wird W-Metallpulver auf 93% mit ^{180}W angereichert und in einem Hochflußreaktor (Jülich, Oak Ridge) neutronenaktiviert. Als Quellenmatrix werden ausschließlich W-Einkristalle verwendet, da sich diese Quellen durch die schmalsten Resonanzlinien bei größtem Effekt auszeichnen (Kaindl 1973). Mit Effekt ist hier die prozentuale Angabe der Absenkung an der Resonanzstelle gegenüber dem Untergrund gemeint.

Von einem W-Einkristall (MRC, Reinheit 99.7%, ϕ 0.75 cm) werden mit einer Diamantsäge 2-3 mm dicke Scheiben geschnitten und anschließend geschliffen. Um ein Auftropfen der Aktivität zu erleichtern, wird in einer 10%-igen NaOH-Lösung eine Vertiefung in den Kristall geätzt. Optisch glatte W-Oberflächen erhält man durch abwechselnd Elektropolitur in 1/10 n-Lösung KOH und Ätzen in einer Lösung von 10% $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0.3% NaOH (Taylor 1966).

Um Rekristallisation zu ermöglichen und die durch vorangegangene Bearbeitungen verursachten Verunreinigungen zu beseitigen, werden die Einkristallscheiben im UHV ($2\text{-}3 \cdot 10^{-10}$ mbar) 45-90 min bei 2700-2800 K getempert (Fromm 1976).

Die in einem HF/HNO_3 -Gemisch (1:1) gelöste W-Aktivität wird nach Neutralisation durch NH_4OH auf die Scheibe aufgetropft, und diese elektrisch isoliert im Zentrum einer RF-Spule in einer UHV-Kammer montiert. Anschließend wird die Aktivität in einer H_2 -Atmosphäre (0.5 bar) bei 1100-1200 K in 30-60 min reduziert. Die Diffusion der Aktivität in das Wirts-

gitter findet in einem Vakuum von $2\text{-}3\cdot 10^{-10}$ mbar und einer Temperatur von maximal 2800 K statt. Es wird dann homogene Verteilung bis zu einer Diffusionstiefe von $2\text{ }\mu\text{m}$ angenommen (Danneberg 1961).

3.2 Absorberpräparation

3.2.1 UHV-Reinigung der Ta-Folien

Als Absorberfolien werden Tantalfolien der Firmen Goodfellow (99.9% Reinheit; $4\text{-}5\text{ mg/cm}^2$) und MRC (99.95% Reinheit; 41.5 mg/cm^2) verwendet. Die dickeren MRC-Folien werden in mehreren Schritten mit Zwischenausheizen im UHV auf die gewünschte Dicke von $4\text{-}7.5\text{ mg/cm}^2$ heruntergewalzt. Auf Grund der höheren Ausgangsreinheit der MRC-Folien lassen sich daraus im allgemeinen Absorber für die Mössbauerspektroskopie herstellen, die schmalere Breiten der Resonanzlinie (vgl. Abschnitt 2.2; 8.11) aufweisen, als jene, die man mit Goodfellow-Folien beobachten kann.

Tantal besitzt die Fähigkeit Gase, vornehmlich O,N,H, in großen Mengen zu gettern, was sich in der durchweg negativen Lösungsenthalpie für diese Gase ausdrückt (Fromm 1976).

Um die Folien von Verunreinigungen, im wesentlichen interstitiell gelöster Gase zu befreien, ist die Hochtemperaturreinigung ($2100\text{-}2500\text{K}$) im UHV ($2\text{-}3\cdot 10^{-10}$ mbar) erforderlich (Sauer 1969). Die dazu verwendete Folienhalterung (s. Abb.5)

ist aus Kupfer und kühlbar (H_2O oder LN_2). Es empfiehlt sich die Ta-Folie zwischen zwei ausgeheizte W-Folien einzuspannen. Einmal hält W den auftretenden Temperaturen stand, zum anderen bindet W mit einer positiven Lösungsenthalpie für O,N,H keine Restgase, und somit wird vermieden, daß die gereinigte Ta-Folie

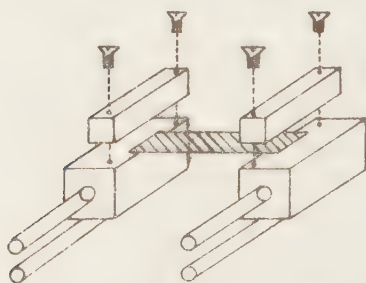


Abb.5: Folienhalterung

beim Abkühlen wieder Restgase aus der Einspannvorrichtung gettert. Das Ausheizen der Folien wird gepulst durchgeführt, bis ein sich nicht mehr zu verbessernder Enddruck im Rezipienten eingestellt hat.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine völlig restgasfreie Ta-Folie herzustellen trotz aller Bemühungen nicht gelingen kann. Eine H-Kontamination bis zu 500 ppm ist messbar und wird auch von anderen Autoren (Faber 1972) berichtet. Zwei Gründe sind dafür anzuführen: einerseits befindet sich auf der Probe nach der Entgasung im UHV keine den H-Durchtritt behindernde Oberflächenschicht, und andererseits besteht die Restgasatmosphäre im wesentlichen aus H.

3.2.2 Implantation

Die Implantationen werden mit einem elektrostatischen 400 kV Beschleuniger der Firma SAMES (Grenoble) im Bochumer Beschleunigerlabor durchgeführt. Neben diesem steht noch ein 4 MV Dynamitron Tandem Beschleuniger (Radiation Dynamics Inc. Westbury) zur Verfügung, mit dem die Kernreaktionsmethode zum Nachweis von ^3He durchgeführt werden kann (s. Abb. 6).

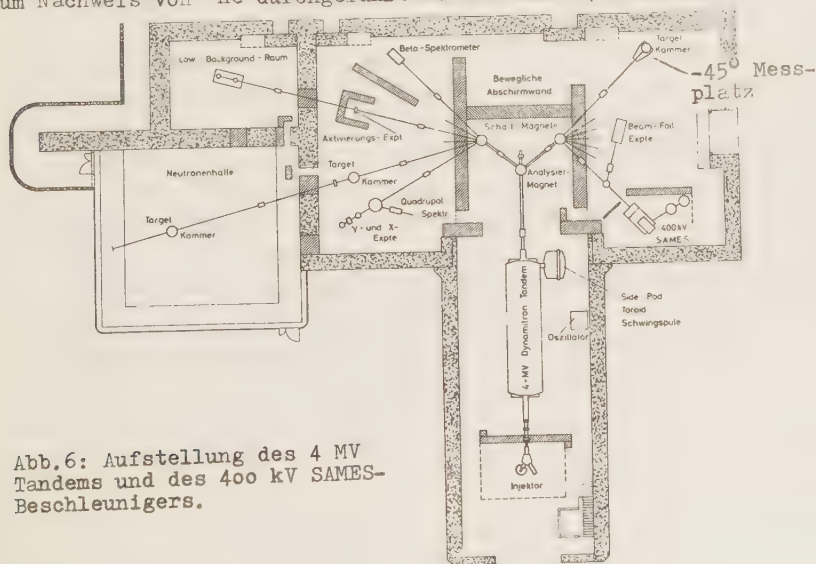


Abb. 6: Aufstellung des 4 MV Tandems und des 400 kV SAMES-Beschleunigers.

Am -45° Messplatz ist ein Verbundbetrieb mit beiden Beschleunigern möglich. An diesem Messplatz steht eine Streukammer der Firma Ortec (Serie 600; 17" $\varnothing$), die mit einem speziellen Aufsatz ausgestattet werden kann (Möller 1975; Heintze 1975), welcher in Abbildung 7 skizziert ist.

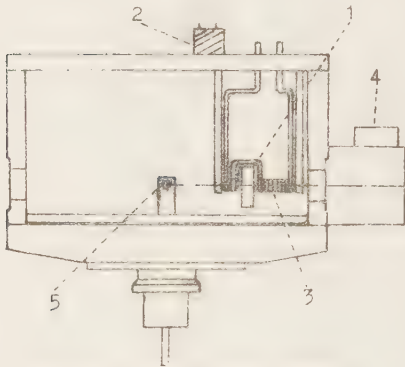


Abb.7: Ortec Streukammer

Der Ionenstrom wird über ein rotierendes Monitor-Target (1) gemessen, das über ein Schneckengetriebe und eine Magnetkupplung durch einen externen Mikromotor (2) angetrieben wird. Das rotierende Target ist mit einer nahezu vollständig geschlossenen Ummantelung umgeben, die auf -400 V gegen Kammerpotential gelegt wird, um eine Verfälschung der Strommessung durch Sekundärelektronen auszuschließen. Um die Verunreinigung

der Oberfläche der Absorber durch C während der Bestrahlung zu verringern, wird die Cu-Kühlschlange (3) mit LN_2 gekühlt. An den Enden dieser sind zwei Ta-Blenden ($\varnothing 1.5$ mm) zur möglichst genauen Definition des Strahlflecks eingebaut. Zwei Kollimatoren (4) bestückt mit je zwei Ta-Blenden ($\varnothing 3$ mm; 2 mm) befinden sich vor der Kammer. Auf die Targetleiter (5) aus Massivkupfer mit durchgehender Kühldurchführung können 4 Absorber mit Leitsilber unter einer Cu-Blende ($\varnothing 7$ mm) befestigt werden. Die Kühlung erfolgt mit Methanol bei 230 K. Die Targetleiter wird durch eine Schleuse in die Kammer eingeführt.

Übliche Ionenstromstärken sind $1-1.5 \mu\text{A}$, das Vakuum in der Kammer beträgt mit Strahl $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.

3.2.3 Abbremsung, Reichweite und Schädigungsrate von Ionen in Festkörpern

Der totale spezifische Energieverlust eines schnell bewegten Ions in einem Festkörper läßt sich durch zwei wesentliche Prozesse beschreiben.

Bei hohen Energien werden die eintretenden Ionen zunächst durch eine Wechselwirkung mit den Elektronen des Absorbers (electronic stopping), dann bei kleineren Energien durch elastische und inelastische Streuung an den Atompotentialen (fälschlich nuclear stopping genannt) gebremst (Dearnaley 1973)

Werden p bzw. ${}^4\text{He}^+$ - Ionen in Ta-Folien implantiert, so tritt erst ein bemerkbarer Anteil der atomaren Wechselwirkung am Abbremsprozess bei Ionenenergien $E \geq 10$ keV auf. Dieser macht allerdings auch dann erst nur 1-2% des totalen Energieverlustes aus (Anderson 1977). Erst für $E \geq 100$ eV übersteigt er den Beitrag durch elektronische Wechselwirkung. Für die Diskussion der Messergebnisse ist es wichtig zu bemerken, daß der Anteil zum Abbremsprozess durch nuclear stopping im höheren Energiebereich zwar vernachlässigbar für die Berechnung des spezifischen Energieverlustes ist, zum Verständnis der Schädigungsverteilung jedoch von Bedeutung ist. Zur Abschätzung der mittleren Reichweite ist es ausreichend nur den spezifischen Energieverlust dE/dx durch elektronische Wechselwirkung zu betrachten.

Mittlere Reichweite und spezifischer Energieverlust sind tabelliert (Northcliff 1970; Anderson 1977), wobei die von Anderson errechneten Werte für H und He in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten verschiedener Autoren sind (Behrisch 1973; Leminen 1975; Anderson 1969).

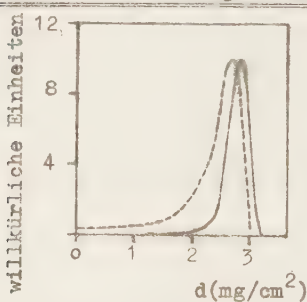
In Tabelle (1) sind die mittlere Reichweite R_p , die Standardabweichung ΔR_p und der spezifische Energieverlust für verschiedene Ionenenergien aufgelistet.

Der Tabelle entnimmt man, daß die mittlere Reichweite R_p auch bei maximal möglicher Ionenenergie die dünnste Folienstärke von 4 mg/cm^2 nicht übersteigt.

E [keV]	$p \rightarrow {}^{181}_{73}\text{Ta}$			${}^4_2\text{He}^+ \rightarrow {}^{181}_{73}\text{Ta}$		
	R_p [mg/cm ²]	ΔR_p [mg/cm ²]	$-dE/dx$ [$\frac{\text{keV}}{\text{mg/cm}}$]	R_p [mg/cm ²]	ΔR_p [mg/cm ²]	$-dE/dx$ [$\frac{\text{keV}}{\text{mg/cm}}$]
50	0.30	0.16	173	0.26	0.01	243
100	0.56	0.22	203	0.46	0.13	326
200	1.16	0.33	207	0.81	0.16	442
300	1.83	0.43	185	1.11	0.18	519
400	2.94	0.50	165	1.33	0.18	580

Tabelle 1: mittlere Reichweite R_p , Standardabweichung ΔR_p und spezifischer Energieverlust für p bzw. ${}^4_2\text{He}$ in ${}^{181}_{73}\text{Ta}$ nach Anderson (1977), Ziegler (1977).

Während der Bremsung von Ionen im Festkörper werden Gitterschädigungen erzeugt. Die Gitterschädigung besteht aus Leerstellen-Kombinationen, bei höherer Implantationsdosis aus Versetzungsschleifen und Leerstellencluster. Zwar heilen Zwischengitter-Leerstellen-Paare bei einer Implantationstemperatur von 250 K sofort wieder aus, doch können Zwischengitteratome (ZGA) durch Verunreinigungen gebunden werden (Thomson 1969). Bei einer weiteren Erhöhung der Implantationsdosis können Leerstellencluster Keime zur Bildung von Blasen darstellen, vorallem dann wenn das Implantat in dem Wirtsgitter eine geringe Löslichkeit aufweist (Wilson 1974). In Abbildung 8 sind die Verlaufskurven der mittleren



Reichweite und der Strahlenschädigung dargestellt. Das Maximum der Schädigung liegt üblicherweise kurz vor dem der mittleren Reichweite. Die Verteilung der Schädigung wird durch den Verlauf des atomaren Bremsvermögens gegeben. Der

Kurve entnimmt man außerdem,

Abb.8: mittlere Reichweite — Strahlenschäden ---- bei 400 keV (vgl. Möller 1975) p→Ta

daß bis zur Oberfläche des Absorbers hin Gitterschädigungen auftreten, obwohl in diesem Bereich die Bremsung im wesentlichen durch elektronische Wechselwirkung erfolgt.

3.3 Mössbauerspektroskopische Messungen

3.3.1 Kernphysikalische Daten der Isotops ^{181}Ta

In Abbildung 9 ist das Zerfallsschema für das verwendete Mössbauer-Isotop $^{181}_{73}\text{Ta}$ und in Tabelle 2 einige für diesen Übergang wichtige Daten zusammengestellt (Stevens 1973). Als Mössbauer-Übergang wird die 6.23 keV Linie verwendet.

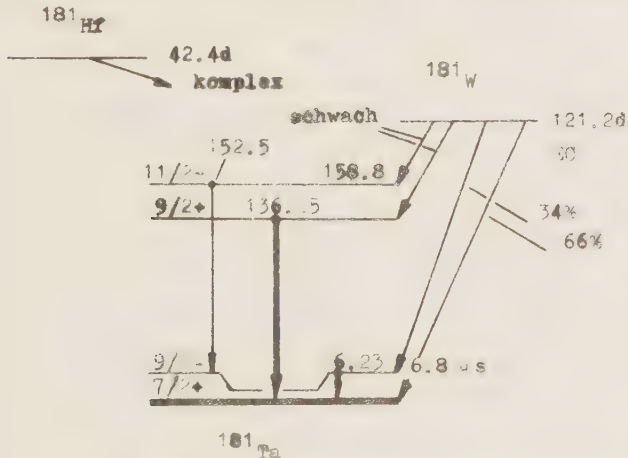


Abb. 9: Zerfallsschema für das Mössbauerisotop $^{181}_{73}\text{Ta}$ (6.23 keV; 136.25 keV)

Übergang (keV)	6.23
Halbwertszeit (µs)	6.8
Linienbreite (eV)	$6.709 \cdot 10^{-11}$
(mm/s)	0.006457
Resonanzquerschnitt (cm ²)	$1.676 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 2: Kerndaten für das Mössbauer-isotop $^{181}_{73}\text{Ta}$

3.3.2 Mössbauer Messplatz

Die Quellen werden mit einem elektromechanischen Antrieb sinusförmig bewegt, auf dem beidseitig Quellen montiert und so zwei Spektren gleichzeitig gemessen werden. Die bei Mössbauer-Messungen üblicherweise verwendete Nachweiselektronik ist um ein Multiscaler Input (Canberra) erweitert, was die gleichzeitige Aufnahme beider Spektren in einen Vielkanalanalysator in je 512 (oder auch 1024) Kanälen ermöglicht. Dies hat den Vorteil bei Bestimmung geringster Isomerieverschiebungen einen bekannten Referenzabsorber mit zu vermessen und damit Geschwindigkeit und Faltungspunkt überprüfen zu können.

Der Nachweis der γ -Strahlung erfolgt mit einem Xe und einem Ar/CH₄ gefülltem Proportionalzählrohr. Das Xe gefüllte Zählrohr weist einen um den Faktor 1.8 besseren Effekt als das Ar/CH₄-Zählrohr auf. Dies liegt an der 100% iger Absorption für die 6.23 keV Linie in Xe. gegenüber einer 82% igen in Ar/CH₄ gefüllten Zählrohren (vgl. Datenblätter Beutler Stokes). Obendrein ist durch das Nichtauftreten des Escape Peaks bei Xe-Zählrohren das Signal-Rausch Verhältnis besser. Jedoch kann das Xe gefüllte Zählrohr nur eine geringere Zählrate (maximal 350 Impulse/s in der Mössbauerlinie) im Vergleich zum Ar/CH₄ Zählrohr (max. 2000 Impulse/s) verarbeiten. Entsprechend den experimentellen Gegebenheiten wählt man das geeignetste Zählrohr.

Temperaturmessungen

Der Abbildung 10 entnimmt man die Konstruktion eines für die Füllung mit LN₂ als auch mit einem Gemisch aus Methanol und Trockeneis gleichermaßen geeigneten Kryostaten. Steckt man außerdem ein mit mehreren Löchern versehenes Cu-Rohr auf den Halterungsstift (1) des Kaltfingers, besteht die Möglichkeit durch Abpumpen am LN₂-Bad Temperaturen bis zu 55 K zu erreichen.

Bei vollständiger Füllung, der Kühlmitteltank fast 10 l LN₂ bzw. 10 kg Trockeneis mit 1.5 l Methanol, hält der Kryostat ca. 28 h die Temperatur von 77 K bzw. die Temperatur von 196 K 4 Tage lang.

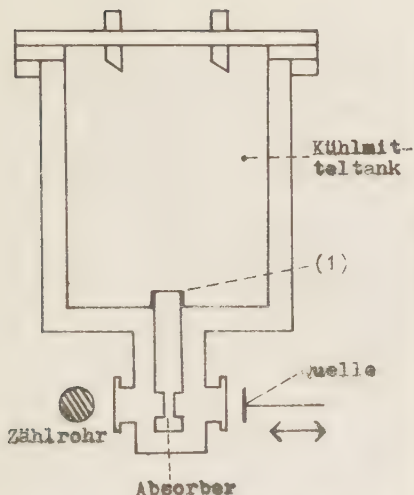


Abb. 10: Kaltfinger Kryostat für Mössbauer-Messungen

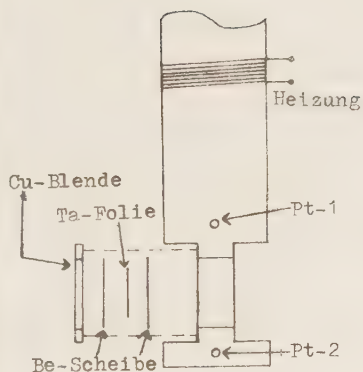


Abb. 11: Probenhalterung

Heizung und Platin-Regelwiderstand (Pt-1) werden von einem kommerziellen Temperaturregelgerät (Artronix) angesteuert. Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe des Pt-Widerstandes (Pt-2), einer Konstantstromquelle und einem Digitalvoltmeter. Der Absorber wird zwischen zwei Beryllium-Scheiben gelegt und mit einer Cu-Blende an den Kaltfinger geschraubt (s. Abb. 11). Alle Teile werden vor dem Zusammenbau zur Verbesserung des Wärmekontaktes mit Apiezon bestrichen. Um den Kaltfinger wird ein am Kühlmitteltank befestigter Cu-Strahlenschutz montiert, dessen Öffnungen für die Mössbauer-messungen mit NRC2-Superisoliationsfolie unwickelt werden, um einen Temperaturgradienten durch Wärmestrahlung zwischen Absorber und Messwiderstand weitgehend auszuschließen. Die geringfügige Schwächung der 6.23 keV γ -Strahlung verlängert die Messzeit unwesentlich.

Auswertung der Messspektren

Zur Geschwindigkeitseichung wird die magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung der ^{57}Fe Resonanz in einem natürlichen Eisenabsorber verwandt und zwar in einer Geometrie, die der bei den Ta-Messungen entspricht.

Die Spektren werden gefaltet, sinusentzerrt und bezüglich des Geometrieeffektes linearisiert (Shenoy 1978).

An die so erhaltenen Daten wird nach der Methode der kleinsten Quadrate eine dispersionsmodifizierte Lorentzkurve angefitzt, der Form (Kaindl 1973):

$$(3.1) \quad N(v) = N_{\infty} - \frac{A(1 - 2\xi X)}{1 + X^2}$$

wobei $X = \frac{2(v - v_0)}{W}$

N_{∞}	Zählrate außerhalb der Resonanz
A	Amplitude der Resonanzlinie
ξ	Dispersionsterm
v_0	Linienlage
W	Halbwertsbreite

Freie Parameter der Rechnung sind N , A , ξ , v_0 , W .

Der Dispersionsterm resultiert aus der Interferenz von Konversionselektronen und Photoelektronen im Absorber (Sauer, Matthias 1968; Trammel 1969). Er bedingt eine Asymmetrie der Resonanzlinie und wird bei E1-Übergängen mit niedriger γ -Energie und großem Konversionskoeffizienten beobachtet.

3.4 Helium Nachweisuntersuchungen

Zwei Wege werden zum Nachweis von He in Ta-Folien gewählt. Der eine, freundlicherweise von Herrn von den Driesch im Institut für Festkörperforschung an der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt, ist der Nachweis von He über eine Vakuumextraktion.

Dabei werden die Proben in einem W-Schiffchen in einer UHV Kammer erhitzt und die entweichenden Gase über ein Leckventil an dem Messkopf eines Quadrupolmassenspektrometers

vorbei abgepumpt. Messgrößen sind die Zusammensetzung der entweichenden Gase, die Proben temperatur und die Zeit, aus denen sich dann quantitativ die in der Folie gebundene Gasmenge bestimmen läßt.

Um das zu solchen Messungen erforderliche Vakuum zu haben, ist ein Ausheizen der gesamten Apparatur nötig. Dies führt, obwohl die Probenhalterung währenddessen mit H_2O gekühlt wird und gegen Wärmestrahlung abgeschirmt ist, zu einer Temperaturerhöhung der Probe auf 350-370 K.

Der andere Weg, mit Unterstützung von Herrr Th. Pfeiffer vom Institut für Experimentalphysik I (RUB Bochum) durchgeführt, ist der Nachweis von He in Ta-Folien über eine Kernreaktion. Dabei wird mit einem 2 MeV d-Strahl eine Neutronenstripping-Reaktion angeregt.

Die experimentelle Anordnung ist identisch der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen, nur daß zusätzlich ein Oberflächen-Sperrschicht-Detektor in die Streukammer eingebaut wird.

Die zum Nachweis verwendete Reaktion:



bietet einige sehr entscheidende Vorteile.

- die unterste Nachweisgenauigkeit ist sehr niedrig, sie beträgt: $1.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2 = 6.8 \cdot 10^{12} \text{ He-Atome}/\text{cm}^2$
- die Protonenenergie liegt bei 15.46 MeV (theoretischer Wert, ohne Tiefenkorrektur) und in unmittelbarer Umgebung keinerlei andere Reaktion, was ein eindeutiges, störungsfreies Aufsuchen der Linie ermöglicht.

Der grundsätzliche Nachteil dieser Untersuchungsmethode im Vergleich zur Vakuumextraktion ist die ausschließliche Nachweismöglichkeit von ${}^3\text{He}$.

IV. Ta-H Systeme

4.1 Messungen bei Raumtemperatur

Zunächst wird über mössbauerspektroskopische Messungen an H beladenen Tantalabsorbern berichtet. Alle Proben werden vor dem Beladen gemäß Abschnitt 3.2.1 im UHV entgast. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, daß der Ionenstrahl durch zwei Blenden ($\varnothing 1.5$ mm) begrenzt ist (vgl. Abschnitt 3.2.2). Somit läßt sich der Brennfleck auf dem Absorber mit einer Fläche von 1.76 mm^2 unschwer mit Fleiblenden für die Mössbauermessungen ausblenden. Dies ermöglicht getrennte Messungen am Rand des Absorbers und am Brennfleck (s. Abb. 12). Der Absorber hat üblicherweise einen Durchmesser von 8-10 mm.

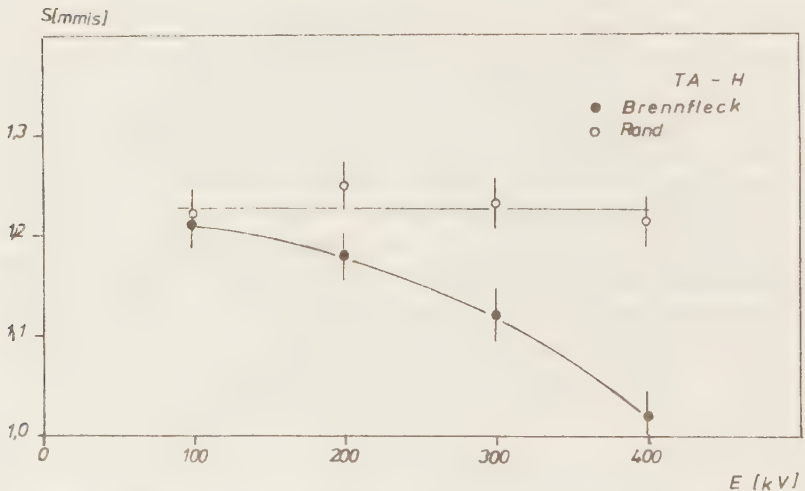
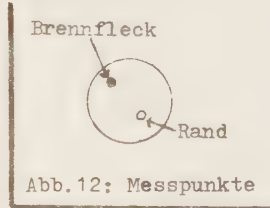


Abb. 13: Isomerieverschiebung als Funktion der Implantationsenergie bei konstanter H-Konzentration $c=0.006$

Brennfleck Rand Untersuchungen

Es ist zunächst zu klären, welchen Einfluß unterschiedliche Implantationsenergien auf den Absorber haben und inwieweit diese sich in den Mössbauerspektren widerspiegeln.

Dazu wird eine ausreichend große Folie in fünf Einzelfolien zerschnitten, eine als Referenz aufbewahrt und vier Folien jeweils mit der gleichen H-Konzentration, aber unterschiedlichen Implantationsenergien beladen. Eingelagert wird H^+ mit einer Konzentration von $c=0.006$. Die Mössbauerspektren werden dann am Rand und am Brennfleck aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 13 dargestellt. Dabei ist die gemessene Isomerieverschiebung in Abhängigkeit von der Implantationsenergie aufgetragen.

Man erkennt, daß die Isomerieverschiebung am Rand unabhängig von der Implantationsenergie ist und, wie weiter unten noch gesondert gezeigt werden wird, dem zu erwartenden Wert der H-induzierten Verschiebung bei Einlagerung von $c=0.006$ entspricht. Hingegen zeigt sich am Brennfleck mit zunehmender Implantationsenergie eine deutliche Abnahme der Isomerieverschiebung.

Die geringere Isomerieverschiebung am Brennfleck bei höherer Implantationsenergie wird nicht durch eine geringere H-Konzentration verursacht, welche man über eine H-Reemission am lokal stärker erwärmten Brennfleck erklären könnte. Eine H-Reemission sollte sich in einer gleichläufigen Abnahme der Isomerieverschiebung außerhalb des Brennflecks ausdrücken. Dies ist aber nicht zu beobachten. Es ist somit davon auszugehen, daß der Brennfleck die gleiche H-Menge enthält, wie die übrige Folie, nur ist dieser H offensichtlich in anderer Form gelöst als im restlichen Gitter.

Am Brennfleck ist eine erhöhte O und N Konzentration vorhanden, dies zeigt sich bei den Vakuumextraktionsmessungen. Durch die Erwärmung während der Implantation wird offensichtlich am Brennfleck lokales Eindiffundieren von O, N von der Oberfläche in das Ta-Gitter ermöglicht. Denkbar wäre somit ein H-Trapping an diesen Verunreinigungen.

Dies ist auszuschließen, da H-Detrapping bei Temperaturen von 100 K mit Neutronenstreuexperimenten (Richter 1977) gemessen wurde. Der H wäre also bei Raumtemperatur wiederum in der α -Phase gelöst, es sollte somit kein Unterschied in der Isomerieverschiebung feststellbar sein.

Die geringere Isomerieverschiebung am Brennfleck mit zunehmender Implantationsenergie kann daher nur mit unterschiedlichen Schädigungsraten zusammenhängen. Es wird im folgenden davon ausgegangen, daß der implantierte H an Gitterdefekten getrappt, und dadurch der Ausheilprozess der Defekte behindert wird.

Die Verlaufskurve der Schädigung läßt sich in zwei Bereiche unterteilen (Abb.14):

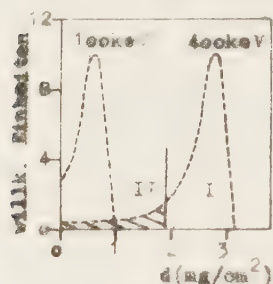


Abb.14: Strahlenschädenverteilung für verschiedene Implantationsenergien

Bereich I, Hauptschädigungsbe-

reich und im Absorber lokalisiert kurz vor dem Maximum der Implantationsverteilungskurve.

Bereich II, quantitativ geringer geschädigtes Gebiet, vermutlich aus Einzeldefekten bestehend.

Da nun Bereich I bei den gewählten Implantationsenergien (100-400 keV) gleichermaßen auftritt, er wird ja von Ionen erzeugt, die eine Energie von ungefähr

10 keV und weniger haben, kann dieser für das Auftreten einer geringeren Isomerieverschiebung nicht verantwortlich sein. Bereich II liegt bei niedrigerer Implantationsenergie nur dichter an der Absorberoberfläche (vgl. Abb.14). Offensichtlich wird in ihm kein zusätzlicher H getrappt. Im Mößbauerspektrum sollte er ein Auftreten von Nebenlinien verursachen. Der Bereich I hat eine H-Löslichkeit, nur wird er an Einzeldefekten getrappt und fehlt damit anteilmässig dem ungestörten Gitter, was sich in einer geringeren Isomerieverschiebung niederschlägt.

Da im Mössbauerspektrum in der Hauptlinie nur jene Ta-Atome sichtbar sind, die auf regulären Gitterplätzen sitzen, alle anderen sollten in Nebenlinien auftauchen, führt eine teilweise Schädigung des vermessenen Bereichs zu einer Abnahme des Effektes. Dies ist bei den vorliegenden Messungen nicht nachweisbar gewesen. Obendrein ist eine Linienverbreiterung zu erwarten, vergleichbar jener Verbreiterung, die durch Erhöhung der Gitterdefekte durch Walzen dünner Folien bereits beobachtet wurde (Sauer 1969). Bei Implantation von He in Ta-Folien kann eine Verbreiterung der Resonanzlinie tatsächlich nachgewiesen werden. Bei H dotierten Proben überdeckt eine vom Implantat induzierte Linienverbreiterung jene, die von Strahlenschäden am Brennfleck herrührt. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine Implantationsenergie von $E \leq 100$ keV für mössbauerspektroskopische Untersuchungen an Ta-Folien geeignet ist, da in diesem Fall keine messbaren Veränderungen am Absorber hervorgerufen werden.

Untersuchungen an Folien unterschiedlicher H-Konzentration

Im folgenden Abschnitt sollen zwei Fragen geklärt werden:

- ist die gemessene Isomerieverschiebung und Linienverbreiterung an implantierten identisch mit jener, die an elektrolytisch beladenen Ta-Folien bestimmt wurde (Heidemann 1976),
- ist ein Unterschied bei Implantation von H_2^+ anstelle von H^+ -Ionen der Ta-Folien feststellbar.

In Abbildung 15 sind einige Mössbauerspektren von Ta-Absorbern mit unterschiedlicher H-Konzentration ($c = 0; 0.01; 0.02$) wiedergegeben.

Man erkennt die lineare Verschiebung zu höherer Übergangsenergie und die gleichfalls lineare Verbreiterung der Resonanzlinien. Die maximal eingelagerte H-Konzentration beträgt $c=0.025$. Damit sind, wie man dem Phasendiagramm (Abb.2) entnimmt, alle Systeme bei Raumtemperatur in der α -Phase. Hinzugefügt sei, daß die bei elektrolytischer Beladung beobachtete Verzögerung (ca. 3 Wochen) bis zum Aufbau der α -Phase (Heidemann 1974) an implantierten Folien nicht festgestellt wird. Unmittelbar nach Implan-

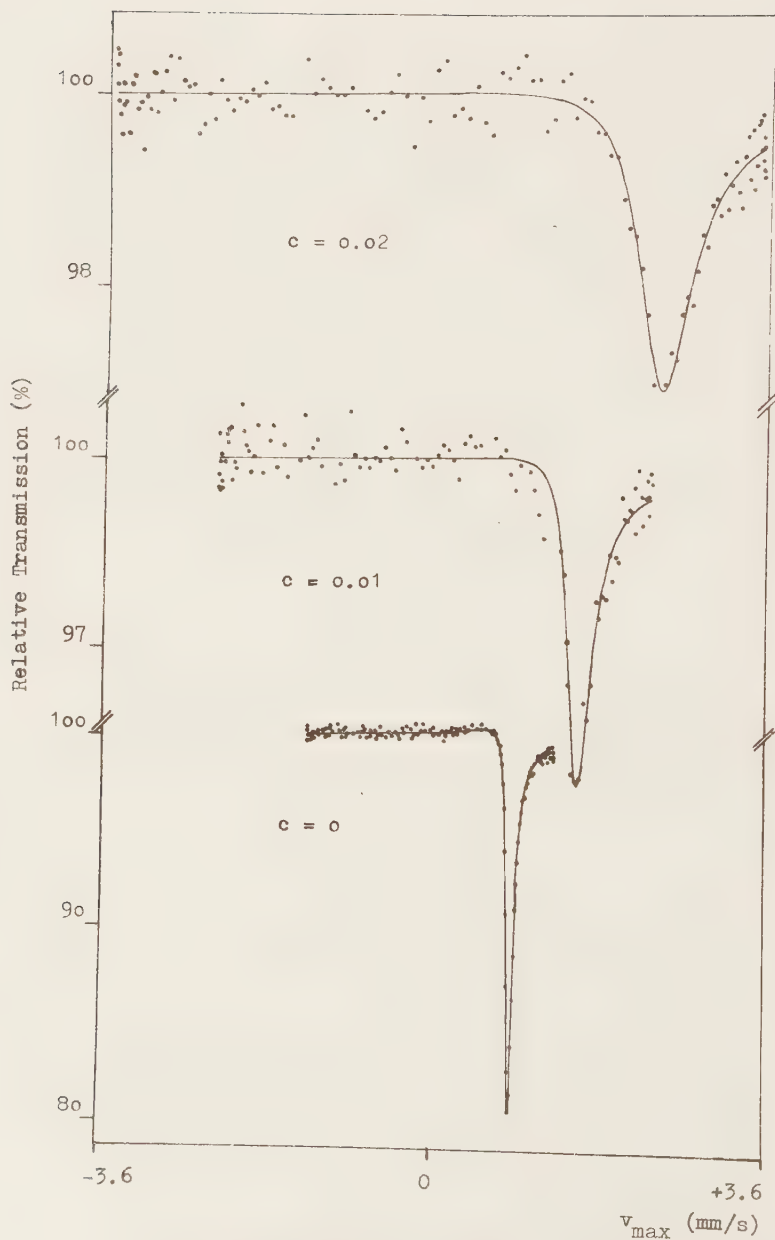


Abb. 15: Mössbauerspektren einiger Ta-H Systeme
unterschiedlicher H-Konzentration

tation vermessene Folien zeigen die erwartete Isomeriever-
schiebung. Alle folgenden Messungen werden grundsätzlich
am Rand der Folien durchgeführt.

Die in Abbildung 16 dargestellte Abhängigkeit der Isomerie-
verschiebung von der H-Konzentration läßt sich mit einer

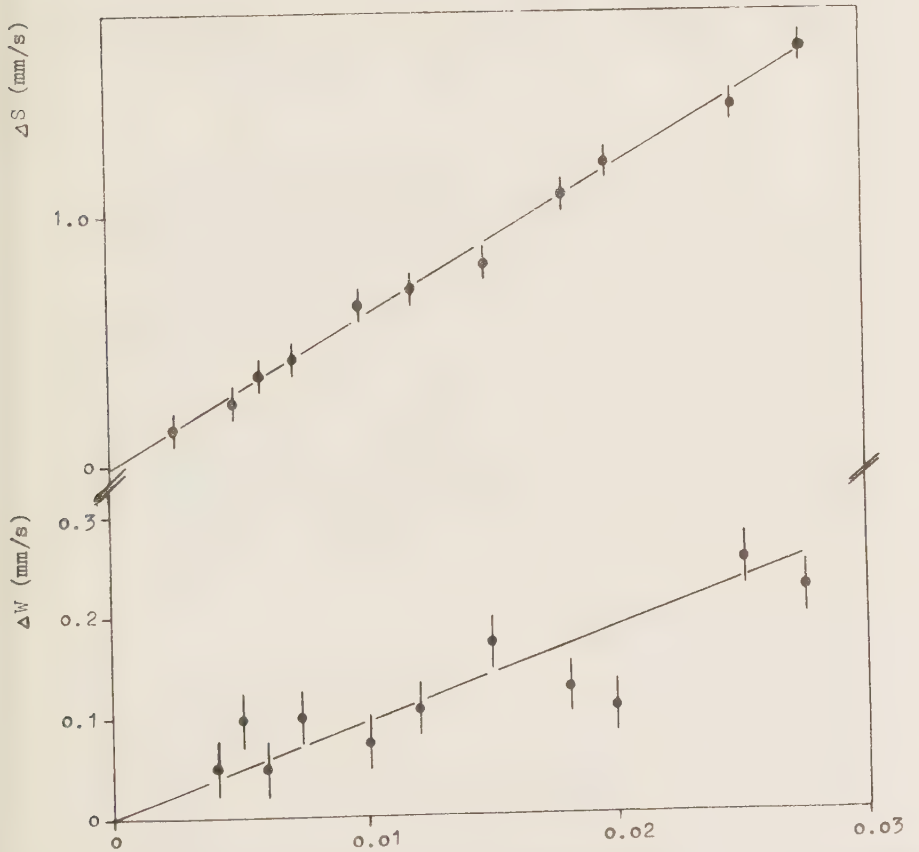


Abb.16: Isomerieverschiebung ΔS und Linienbreite ΔW in
Abhängigkeit von der H-Konzentration

c (H/Ta)

Geraden der Steigung $dS/dc = 59(2)$ mm/s anfitzen. Der Wert stimmt damit gut mit dem von Heidemann (1976) berichteten von $dS/dc = 57(6)$ mm/s überein. Der kleinere Fehler ist auf größere Genauigkeit der Konzentrationsmessung in dieser Arbeit zurückzuführen (vgl. Absch. 3.2.2).

Die Linienverbreiterung als Funktion der H-Konzentration läßt sich mit einer Geraden der Steigung $dW/dc = 8.5(8)$ mm/s fitten, die damit höher als der von Heidemann bestimmte Wert ($dW/dc = 6.3(7)$ mm/s) ist. Es sei darauf hingewiesen, daß hier über Messungen mit vergleichsweise geringen H-Konzentrationen ($c_{\max} = 0.025$) berichtet wird. Die Arbeiten von Heidemann sind an Proben mit hohen H-Konzentrationen, bis zu $c = 0.17$, durchgeführt worden. Es wäre nicht auszuschließen, daß eine stete Annäherung an die Phasengrenze (vgl. Abb. 2) das H-Diffusionsverhalten beeinflußt und somit eine Abweichung vom linearen Verhalten der Halbwertsbreitenänderung zur Folge hätte. Dies machte ein geringeres dW/dc verständlich. Es gibt obendrein Hinweise, die vermuten lassen, daß die Linienverbreiterung eine probenabhängige Größe ist. Dies kann nur an unterschiedlicher O,N Kontamination liegen.

An dieser Stelle sei noch einmal verwiesen, daß die Linienbreite eine sehr empfindliche, schwer reproduzierbare und leicht durch äußere Einflüsse störbare Messgröße ist. Dies hat sich überdeutlich bei den Temperaturmessungen gezeigt. Das vibrierende Kühlmittel führt im allgemeinen zu einer Verdoppelung der Linienbreite. Deshalb wird der Schwerpunkt der Diskussion auf der um vieles besser zu messenden Isomerieverschiebung liegen.

Ein Unterschied in der Isomerieverschiebung bei Beladen mit H_2^+ bzw. H^+ -Ionen kann nicht festgestellt werden. Dies wird dahingehend verstanden, daß H im Absorber atomar gelöst ist. H_2^+ -Moleküle bleiben nur nach Transmission durch sehr dünne C-Folien (≈ 10 nm) bei hohen Teilchenenergien ($E \approx 4$ MeV) erhalten (Faibis 1977; Laubert 1978; Kanter 1979). Wäre anteilmäßig H_2 im Wirtsgitter gelöst, sollte sich dies in einem entsprechend geringeren elektronischen Anteil zur H-induzierten Isomerieverschiebungsänderung (vgl. Gleichung 2.4) nieder-

schlagen.

Die Messungen bei Raumtemperatur an H-beladenen Ta-Folien haben ergeben:

- die Implantationsenergie sollte 100 keV nicht übersteigen,
- H ist offensichtlich in jedem Fall atomar gelöst, eine die Strahlzeit um die Hälfte verringernde Implantation von H_2^+ -Ionen ist möglich,
- die konzentrationsabhängige Isomerieverschiebung ist bei implantierten Folien analog jener, die bei Wahl anderer Beladungsmethoden gemessen wurde.

4.2 Temperaturmessungen an Ta-H Systemen

Im folgenden Abschnitt wird über Temperaturmessungen an zwei Ta-Absorbern unterschiedlicher H-Konzentration berichtet. Dabei handelt es sich um einen Absorber (Ta-1), der unmittelbar nach der UHV-Entgasung gemäß Abschnitt 3.2.1 vermessen wird, und einem mit einer H-Konzentration von $c = 0.002$. Die Messkurven sind in Abbildung 17 zusammengestellt. Als sehr hilfreich für die Diskussion erweist sich eine freundlicherweise von Herrn Heidemann (TU, München) zur Verfügung gestellte Messkurve an einem Ta-D System ($c = 0.002$), welche in Abbildung 18 wiedergegeben ist. In Tabelle 3 sind dann schließlich die relevanten Messgrößen aufgelistet.

Probe	Stufe I			Stufe II		
	T_c (K)	S (mm/s)	$c(10^{-4})$	T (K)	S (mm/s)	$c(10^{-4})$
Ta-1	108(2)	0.024(2)	4.1(3)	nicht beobachtet		
Ta-2	108(2)	0.048(2)	8.1(3)	180- 225	0.100(3)	16.9(3)

Tab.3: Zusammenstellung der aus den Messkurven bestimmten Größen zweier Ta-Folien unterschiedlicher H-Konzentration

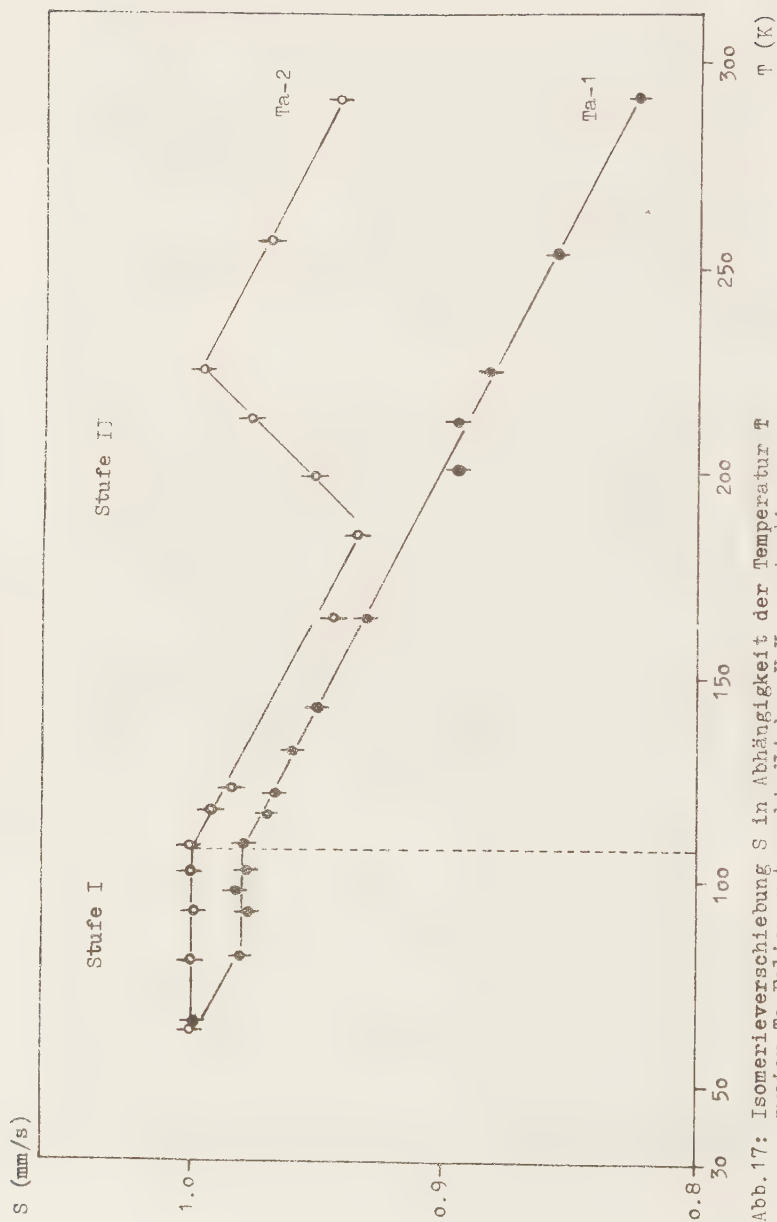


Abb. 17: Isomerieverschiebung S in Abhängigkeit der Temperatur T zweier Ta-Folien unterschiedlicher H-Konzentration

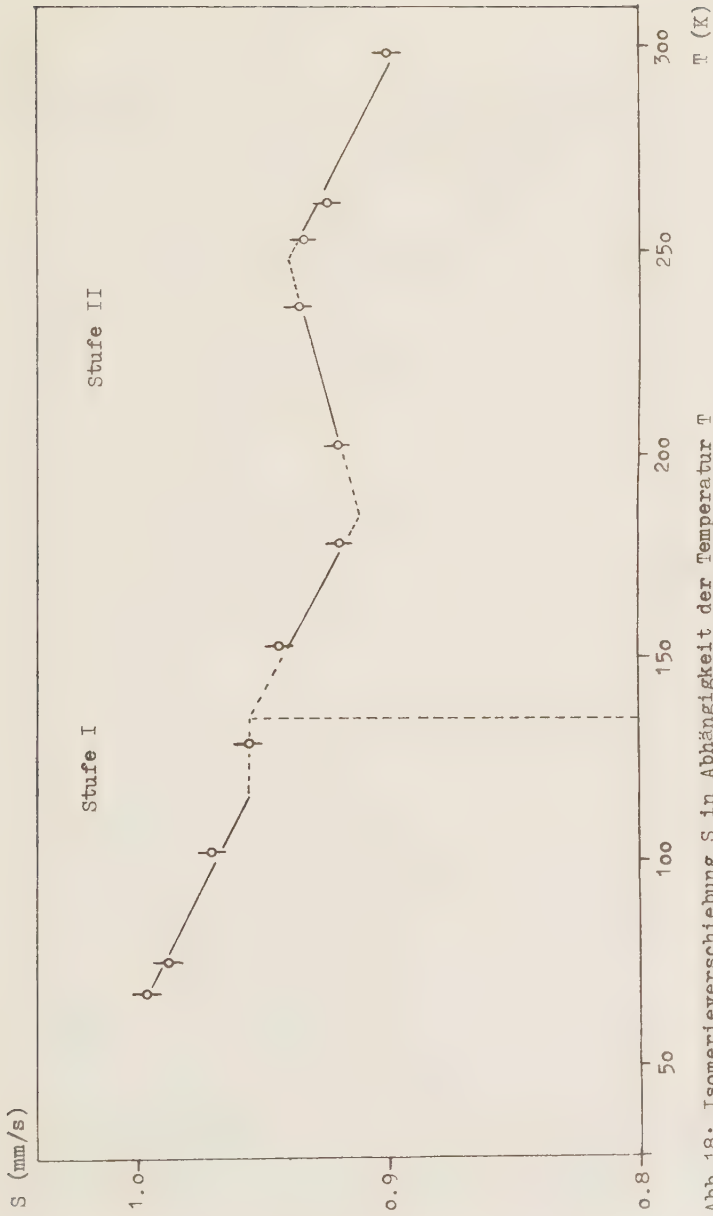


Abb. 18: Isomerieverschiebung S in Abhängigkeit der Temperatur T einer Ta-D Probe mit $c = 0.002$ nach Heidemann

Zwei Stufen lassen sich im sonst linearen Verlauf der Temperaturkurven erkennen. Bei der ausgeheizten Folie (Ta-1) wird nur eine Stufe bei 100 K gemessen, wohingegen Probe Ta-2 eine zweite Stufe zeigt, analog wie auch die mit D beladene Ta-Folie von Heidemann (Abb. 18). Der außerhalb der Stufen liegende Temperaturverlauf wird von einer Geraden der Steigung $dS/dT = -8.2(3) \text{ mm/sK}$ approximiert, und weist damit eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen von Kaindl (1978) auf.

Ein Vergleich aller Messkurven, einschließlich der von Heidemann gemessenen und den Temperaturkurven von Ta-He Systemen, über die weiter unten berichtet werden wird, fördert ein äußerst wichtiges Indiz für die folgende Diskussion zutage. Allen Messkurven ist eins gemeinsam: unterhalb von Stufe I bei einer Temperatur von $T = 65 \text{ K}$ wird durchgehend die gleiche Isomerieverschiebung gemessen. Diese Isomerieverschiebung ist offensichtlich unabhängig von der jeweiligen Absorber-Quellen Kombination, dies natürlich nur so lange die Wirtsmatrix der Quelle aus W besteht. Sie wird augenscheinlich auch nicht durch die Vorgeschichte des Absorbers in irgendeiner Weise beeinflusst. Es ist belanglos, ob in die Folie H, He oder anderes implantiert oder auf elektrolytischem Wege D eingelagert wird. Aus all diesem ist zu schließen, daß bei dieser Temperatur die Isomerieverschiebung des reinen Ta-Gitters gemessen wird. Alle diffundierenden Interstitiellen sind bei dieser Temperatur bezüglich der Mössbauer-Messzeit in Ruhe, das heißt sie bewegen sich mit einer Sprungfrequenz, die sie in dem Mössbauerspektrum als in Ruhe erscheinen lassen. Die bei höheren Temperaturen differierenden Isomerieverschiebungen sind daher auf einen unterschiedlichen Gehalt diffundierender Interstitieller zurückzuführen. Als mögliche Interstitielle bleiben bei einem Vergleich der Aktivierungsenergien und der Diffusionskoeffizienten im betrachteten Temperaturintervall (55-300 K) nur H, D, T und, wie sich unten zeigen wird, He_{3,4} übrig. Alle anderen Kandidaten, im wesentlichen O, N, C entfallen.

Stufe II wurde an H,D beladenen Ta-Folien von Heidemann (1978) bereits entdeckt und für Ta-D Systeme als Relaxationsübergang gemäß den theoretischen Arbeiten von Wegner (1975) und Kubo (1962) gedeutet (Heidemann 1979). Damit meint man den Übergang von einem Zustand, in dem alle Ta-Atome von dem schnell diffundierenden D beeinflusst werden (dies drückt sich in dem in Gleichung (2.6) angegebenen Beitrag zur Isomerieverschiebung aus), zu einem anderen, in dem man nur Ta-Atome beobachtet, die kein D als nächsten Nachbarn haben. Gleichzeitig sollte in der Tieftemperaturphase eine um ω_D verschobene (direkte D-Ta Wechselwirkung), vermutlich quadrupol-aufgespaltene Linie beobachtet werden. Letztere konnte aber bisher noch nicht gefunden werden, da sie, wie vermutet wird, im falschen Temperaturbereich gesucht wurde.

Für Ta-H Systeme wird Stufe II als eine Überlagerung aus einem Ausscheidungsvorgang und einem Relaxationsübergang (bei $T \approx 200$ K) gedeutet. H ist demnach bei $T \leq 160$ K für die Mössbauerspektroskopie eingefroren. Auch bei diesem System ist ein Mehrlinienspektrum in dieser Temperaturphase zu erwarten (Heidemann 1979).

Die Deutung von Heidemann gilt nur solange das Phasendiagramm für Ta-H und Ta-D Systeme als völlig identisch angenommen wird. Es gibt experimentelle Hinweise (Slotfeld-Ellingsen 1974; Hirabayashi 1974; Asano 1975) dafür, daß sich die Phasendiagramme für beide Systeme unterscheiden.

Nach der eben skizzierten Interpretation ist das Auftreten einer weiteren Stufe bei einer tieferen Temperatur nicht über eine H-Diffusion erklärbar, da der diffundierende H im Mössbauerspektrum unterhalb Stufe II nicht mehr nachzuweisen ist. Stufe I erweist sich aber offensichtlich von der H-Konzentration abhängig. Aus der vorangegangenen Diskussion im Zusammenhang mit der beobachteten Isomerieverschiebungsgleichheit unterschiedlicher Absorber bei $T \approx 60$ K ist zu schließen, daß Stufe I ein H-induzierter Messeffekt ist.

Bleibt man dabei Stufe II als Relaxationsübergang zu deuten, wäre die einzige Erklärungsmöglichkeit für Stufe I, daß hier

die H-Diffusion auch makroskopisch einfriert. Die Stufenhöhe ΔS entspräche dann gemäß Gleichung (2.4) jenem Beitrag zur H-induzierten Isomerieverschiebung, der von der Gitteraufweitung herrührt.

Dies ist aus folgenden Überlegungen auszuschließen:

- Die Probe Ta-1 zeigt keine Stufe II. Über die Höhe der Stufe I $\Delta S = 0.024 \text{ mm/s}$, mit dem Wert für die konzentrationsabhängige Gitteraufweitung $(1/a)(da/dc) = 5.17(8) \cdot 10^{-2}$ (Pfeiffer 1976) und der aus Druckmessungen bestimmten daraus resultierenden Volumenshift der Ta-Resonanz kommt man auf ein $\Delta S = 0.07 \text{ mm/s}$ für die Stufe II, welches mit Sicherheit auflösbar wäre. Eine Analyse der jeweiligen Stufenhöhen von Probe Ta-2 führt ebenso zu Widersprüchen in dem obigen Modell.
- Makroskopische Diffusionsmessungen sollten ebenfalls ein Einfrieren der H-Diffusion zeigen. Bis zu einer Temperatur $T = 90 \text{ K}$ konnte diesbezügliches nicht gemessen werden (Völkl 1978; Kokkinidis 1977).

Das Auftreten beider Stufen läßt sich widerspruchsfrei nur dann erklären, wenn man die Interpretation von Heidemann für Stufe II als Relaxationsstufe fallenläßt. Stufe II wird vielmehr als ein reiner Ausfällprozess für beide Systeme, Ta-H genauso wie Ta-D, verstanden. Ein Ausfällprozess, der durch Löslichkeitsmessungen im Hochtemperaturbereich und Extrapolation der Messkurven zu tieferen Temperaturen hin, vorhergesagt wurde (Veleckis 1969).

Die an Stufe II zu beobachtende Linienverbreiterung, die Heidemann als entscheidendes Indiz für den Relaxationsübergang anführt, gemäß Wegener (1975), kann als kritische Verlangsamung der Diffusion verstanden werden, wie sie an Nb-H Systemen am kritischen Punkt beobachtbar ist (Alefeld 1969). Das Auftreten von Stufe II und die für Ta-H bzw. Ta-D Systeme beobachtbaren Unterschiede sind als weiterer experimenteller Hinweis auf verschiedene Phasendiagramme von Ta-H bzw. Ta-D anzusehen. Die Entfernung der den H₂D-Durchtritt ab ca. 600 K hemmenden Oxidschicht, indem man diese durch dünne

Pd oder Pt-Schichten ersetzt (Boes 1976; Pick 1979), sollte eine Vermessung der PCT-Diagramme in diesem Niedrigtemperaturbereich ermöglichen.

Eine Linienverbreiterung, die ja ein unmissverständliches Indiz zur Charakterisierung als Relaxationsübergang ist, wird bei Stufe I aus folgendem Grund nicht beobachtet: Die geringe Restlöslichkeit des Wirtsgitters in diesem Temperaturbereich führt zu einer geringen Linienverbreiterung (vgl. Gleichung 2.7), die von der bei Temperaturmessungen großen experimentellen Linienbreite überdeckt wird.

Zwei mögliche Interpretationen von Stufe I verbleiben noch. Einmal erwartet man bei diesen Temperaturen (ca. 100 K) Detrappingprozesse von H an O,N Interstitiellen (Rosan 1976; Richter 1977). Mit einigen einfachen Überlegungen lassen sich Detrappingprozesse jedoch ausschließen.

Führt man nämlich die experimentelle Verbreiterung der Resonanzlinie bei Raumtemperatur ($W_{\text{exp}} = 0.09 \text{ mm/s}$) gegenüber der natürlichen Linienbreite ($W_0 = 0.0065 \text{ mm/s}$) nur auf O,N Kontamination des Absorbers zurück, so erhält man eine obere Grenze für die O,N Konzentration. Mit $dW/dc = 1.36 \cdot 10^3 \text{ mm/s}$ (Sauer 1969) ($c = O, N/Ta$) erhält man eine maximale O,N-Konzentration von $c = 6 \cdot 10^{-5}$.

Aus der Höhe der Stufe I bei Probe Ta-2 ergibt sich eine H-Konzentration von $8.1 \cdot 10^{-4} \text{ (H/Ta)}$ (vgl. Tabelle 3). Somit wären über 10 H-Atome an ein O oder N-Atom getrappt. Dies ist sehr unwahrscheinlich. Obendrein verschwindet durch Implantation von He Stufe I (s. Abschnitt 5.3), was gestützt auch auf andere Messungen mit Hilfe eines H-He Trapping Modell erklärt wird. Die Konsequenz daraus ist, daß eine höhere Trapping-Affinität zwischen H und He als zwischen H und O,N zu fordern wäre. Aus beiden Argumenten ist zu schließen, daß Stufe I unmöglich auf ein Detrapping Prozess an O,N-Interstitiellen zurückzuführen ist.

Eine weitere mögliche Interpretation soll im folgenden ebenfalls ausgeschlossen werden. Stufe I kann nicht durch einen Phasenübergang hervorgerufen werden. Augenscheinlich ist die kritische Temperatur T_c (vgl. Tabelle 3) nicht

konzentrationsabhängig. Ferner sollte die bei Probe Ta-2 bestimmte H-Menge nach dem Phasendiagramm (vgl. Abb. 2) und auch gemäß Rosan (1976) bei 130 K in die α - und β -Phase separieren. Die beobachtete Stufe liegt aber bei $T = 108$ K und ist somit sehr wohl von dem Phasenübergang zu unterscheiden. Die von Rosan für $T = 130$ K angegebene H-Restlöslichkeit in der α -Phase steht in Diskrepanz zu dem in dieser Arbeit bestimmten Wert. Dies Problem soll aber erst im Anschluß an die endgültige Erklärung von Stufe I diskutiert werden.

Als Grund für das Auftreten von Stufe I kann nur ein Relaxationsübergang gemäß dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Formalismus angegeben werden. Es sei an dieser Stelle ein dafür wichtiger experimenteller Befund gesondert hervorgehoben. Alle Proben zeigen als oberen Einsetzpunkt für die sprunghafte Änderung der Isomerieverschiebung eine konstante Temperatur. Dies zeigt sich auch besonders deutlich an einem Ta-H System, bei dem durch He-Implantation der gelöste H verringert ist (vgl. Abb. 26). Dies ist ein besonders wichtiges Moment, da einer bestimmten Temperatur eine feste mittlere Verweildauer τ_r zuzuordnen ist (vgl. Abschnitt 2.1) und dies eine wesentliche Forderung an einen solchen Relaxationsübergang erfüllt. Bei Stufe II hinwiederum wird ein Verschieben des Einsetzpunktes mit zunehmender H-Konzentration zu höheren Temperaturen hin beobachtet (Heidemann 1979).

Aus $T_c = 108$ K läßt sich nach den Gleichungen (2.1) und (2.2) die mittlere H-Verweildauer $\tau_r = 8.2 \cdot 10^{-10}$ s für Ta-H errechnen. Dabei wird für $D_0 = 2.0 \cdot 10^{-4}$ cm²/s und $E = 0.04$ eV angenommen (Völk 1978), Werte, die mit makroskopischen Messmethoden bestimmt wurden.

Der Relaxationsübergang sollte aber in einem Temperaturbereich liegen, in dem gilt (Wegener 1975):

$$(4.1) \quad n \tau_r \omega_H \leq 1$$

wobei die Bezeichnungen wie in Gleichung (2.6) gewählt sind. Setzt man für den hier gemessenen Einsetzpunkt $T = 108$ K

$$n \tau_r \omega_H = 1$$

verwendet $n = 12.65$ und $\omega_H = 4.5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, so führt dies auf:
 $\tau_r = 1.76 \cdot 10^{-10} \text{ s}$

Die mikroskopisch vermessene mittlere Verweilzeit ist also um einen Faktor 4.6 kürzer als die makroskopische. Beide Messmethoden liefern die gleiche Aktivierungsenergie E (Heidemann 1979). So bedeutet dies einen kleineren Vorfaktor τ_0 für die mikroskopisch gemessene H-Diffusion. Der Grund für die Abweichung der makroskopischen zur mikroskopischen Messung könnte darin liegen, daß in der ersten die Diffusion langsamer erscheint, da Gitterfehler und Versetzungen zu einer Behinderung führen. Außerdem wäre denkbar, daß in der makroskopischen Messung eine Behinderung der Diffusion durch die β -Phase feststellbar ist. Im Mössbauerspektrum stammt die Hauptlinie von Ta-Atomen auf regulären Gitterplätzen und es wird nur die reine α -Phase gemessen.

Überträgt man die oben bestimmten Werte auf die D-Diffusion in Ta, so sollte der Relaxationsübergang bei $T_C \approx 124 \text{ K}$ liegen. Den in diesem Temperaturbereich leider nur unvollständigen Daten (vgl. Abb. 18) entnimmt man eine grobe Abschätzung für die Lage des Relaxationsüberganges bei $T_C = 136 \text{ K}$. Bei dieser Abschätzung ist jedoch sehr große Vorsicht insofern zu üben, als Diffusionsmessungen an Ta-D Systemen zur Zeit kaum existieren und die vorhandenen sehr widersprüchliche Ergebnisse lieferten.

Besondere Beachtung sollte man aber auch dem Umstand widmen, daß die Messkurve der Ta-D Probe mit jener in dieser Arbeit vermessenen (Ta-1) in überzeugend guter Übereinstimmung im Temperaturbereich von 160-180 K steht. Dies kann als Stütze der vorangegangenen Diskussion gewertet werden, es zeigt aber außerdem die saubere Vermessbarkeit der Isomeriever-schiebung.

Zum Abschluß dieses Abschnittes sei noch ein weiteres Ergebnis der Temperaturmessungen an Ta-H Systemen erwähnt und die Unterschiede in der Restlöslichkeit von H in der α -Phase dieser Arbeit im Vergleich zu Literaturangaben diskutiert.

In Abbildung 19 sind Löslichkeitskurven für H in Ta von verschiedenen Autoren wiedergegeben. Man erkennt daraus, daß die Angaben über die Lösungsenthalpie stark schwanken. Extrapoliert man die Kurven in den Tieftemperaturbereich bis $T = 108 \text{ K}$, so sieht man, daß keine dieser Kurven die in dieser Arbeit bestimmten Restlöslichkeiten für H $c = 4.1(3) \cdot 10^{-4}$ (Ta-1) bzw. $c = 8.1(3) \cdot 10^{-4}$ (Ta-2) (vgl. Tabelle 3) korrekt angibt. Vergleicht man den nach Schober (1977) bei $T = 108 \text{ K}$ zu erwartenden Wert mit dem in dieser Arbeit gemessenen, so differieren diese um Zehnerpotenzen. Es wird daher angenommen, daß die Löslichkeitskurve keinen durchgehend-linearen Verlauf aufweist, sondern bei einer Temperatur $T \approx 210 \text{ K}$ abknickt, was einer Änderung der Lösungsenthalpie entspricht.

Die Lösungsenthalpie beträgt demnach für $T \leq 210 \text{ K}$:

$$H = 0.061(8) \text{ eV}$$

$c \text{ (H/Ta)}$

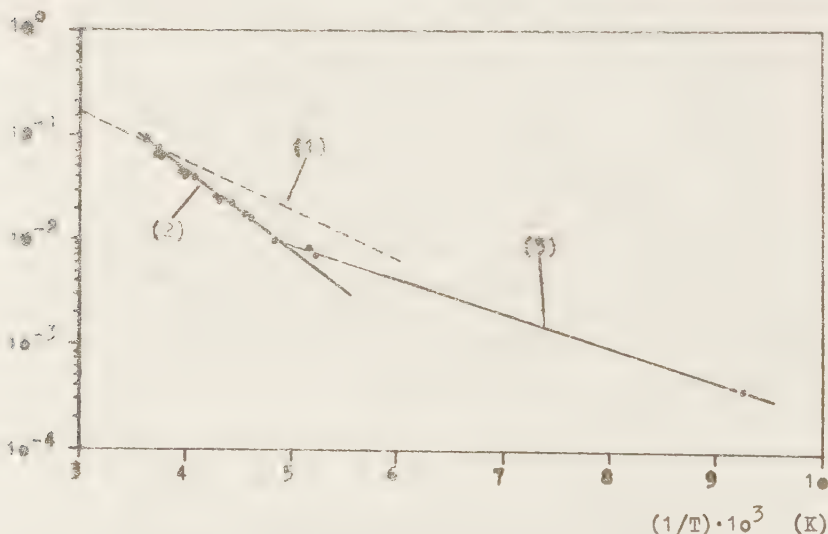


Abb.19: Löslichkeitskurven für H in Ta nach:

(1) Lecocq 1975

(2) Schober 1977

(3) vermuteter Kurvenverlauf nach dieser Messung

Zur Berechnung dieses Wertes werden die von Schober (1977) im Bereich $T \approx 190$ K bestimmten Löslichkeitsdaten mitverwendet. Der Abbildung 19 kann man entnehmen, daß gerade diese Punkte von der nach Schober gefitteten Löslichkeitskurve abweichen, sich aber einer abknickenden Kurve gut anpassen, so wie sie nach den hier diskutierten Messungen zu fordern ist.

Den Temperaturmessungen an Ta-H Systemen entnimmt man noch ein weiteres Ergebnis.

Erhöht man die H-Konzentration von Probe Ta-1, so erwartet man der Messung Ta-2 entsprechend eine Vergrößerung der Stufenhöhe I . Dies kann bei einer punkweisen Vermessung von Probe Ta-1 nach Beladung mit $c = 0.01$ H nicht bestätigt werden. Die größere H-Konzentration der Probe Ta-2 bei $T = 108$ K scheint zunächst widersprüchlich. Eine Linienbreitenanalyse der Resonanz von beiden Proben Ta-1 und Ta-2 führt auf eine nicht ganz um einen Faktor 2 erhöhte O,N-Konzentration in Ta-2. Dieser Unterschied kann Differenzen in der H-Löslichkeit ergeben. Wiederum sei auf Abbildung 19 verwiesen, in der man die erheblichen Unterschiede in der H-Löslichkeit nach den Angaben verschiedener Autoren sieht. Schober (1978) vermutet zu recht, daß die Abweichungen auf differierende Ausgangsreinheit der verwendeten Materialien zurückzuführen ist. Messkurve (1) ist an einkristallinem, (2) an polykristallinem Material gewonnen worden.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Relaxationsübergang von schneller zu langsamer Diffusion beginnt für Ta-H Systeme bei 108 K.
- Die sprunghafte Isomerieverschiebungsänderung im Bereich $180 \text{ K} \leq T \leq 250 \text{ K}$ für Ta-H und Ta-D Systeme ist auf einen Ausscheidungsprozess zurückzuführen. Die beobachteten Unterschiede für die beiden Systeme weisen auf Differenzen in den Phasendiagrammen hin.

- Mikroskopische Diffusionsmessungen ergeben eine mittlere Verweilzeit τ_r , die um einen Faktor 4.6 länger ist als die in dieser Arbeit bei $T = 108$ K mikroskopisch gemessene.
 - Es wird eine Änderung der Lösungsenthalpie für H in Ta von Temperaturen $T \leq 210$ K angenommen.
 - Die Löslichkeit von Ta-Folien für H im Temperaturbereich $100 \leq T \leq 180$ K läßt sich durch Dotation mit Fremdatomen (O,N) offensichtlich erhöhen.
-

V. Ta-He Systeme

Im folgenden Abschnitt wird über Untersuchungen an Ta-He Systemen berichtet. Genauer müßte man hier eigentlich von Ta-He-H Systemen sprechen. Zum einen kann es nicht gelingen eine restlos H-freie Ta-Folie herzustellen, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde. Andererseits stellt sich im Verlauf der Untersuchung, insbesondere der Mössbauer-Messung, heraus, daß erst durch das Vorhandensein von H im Ta-Wirtsgitter He-Effekte bei Raumtemperatur messbar werden.

Die Ta-Folien werden nach einer UHV-Entgasung mit ^3He bzw. ^4He bei Implantationsenergien von 80-100 keV beladen, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. In erster Linie ist zu klären, inwieweit das implantierte He in der Ta-Folie verbleibt.

5.1 He-Nachweisuntersuchungen

Beide im Abschnitt 3.4 erläuterten Verfahren zum He-Nachweis bringen positive Ergebnisse.

Vakuumentzugsverfahren

Das Vakuumentzugsverfahren erweist sich als mögliches, jedoch nicht vollständig überzeugendes Experiment. Dies liegt nicht an prinzipiellen Nachteilen des Verfahrens, sondern an speziellen Eigenschaften des verwendeten Metalls. Wie bereits mehrfach erwähnt, ist Ta imstande große Gasmengen zu binden. Erwärmt man Ta im UHV ($p \approx 1 \cdot 10^{-10}$ mbar), so gettert es ab ca. 600 K Gase, vornehmlich O, N und H. Erst bei Temperaturen von $T = 1700$ K läßt sich die gelöste Gasmenge merklich verringern (vgl. Abschnitt 4.2). Die dann entweichenden Restgase führen dazu, daß der He-Nachweis nur mit geringer Empfindlichkeit durchgeführt werden kann.

Die mit He beladene Ausgangsfolie wird geteilt, so daß ein Stück der Probe den Brennfleck enthält. Bei einer Temperatur $T = 2170$ K wird He freigesetzt. Die insgesamt implantierte Menge läßt sich nicht nachweisen. Der Hauptanteil findet sich an der Implantationsstelle, geringe Mengen He am Rand der Folie, außerhalb des Brennflecks wieder.

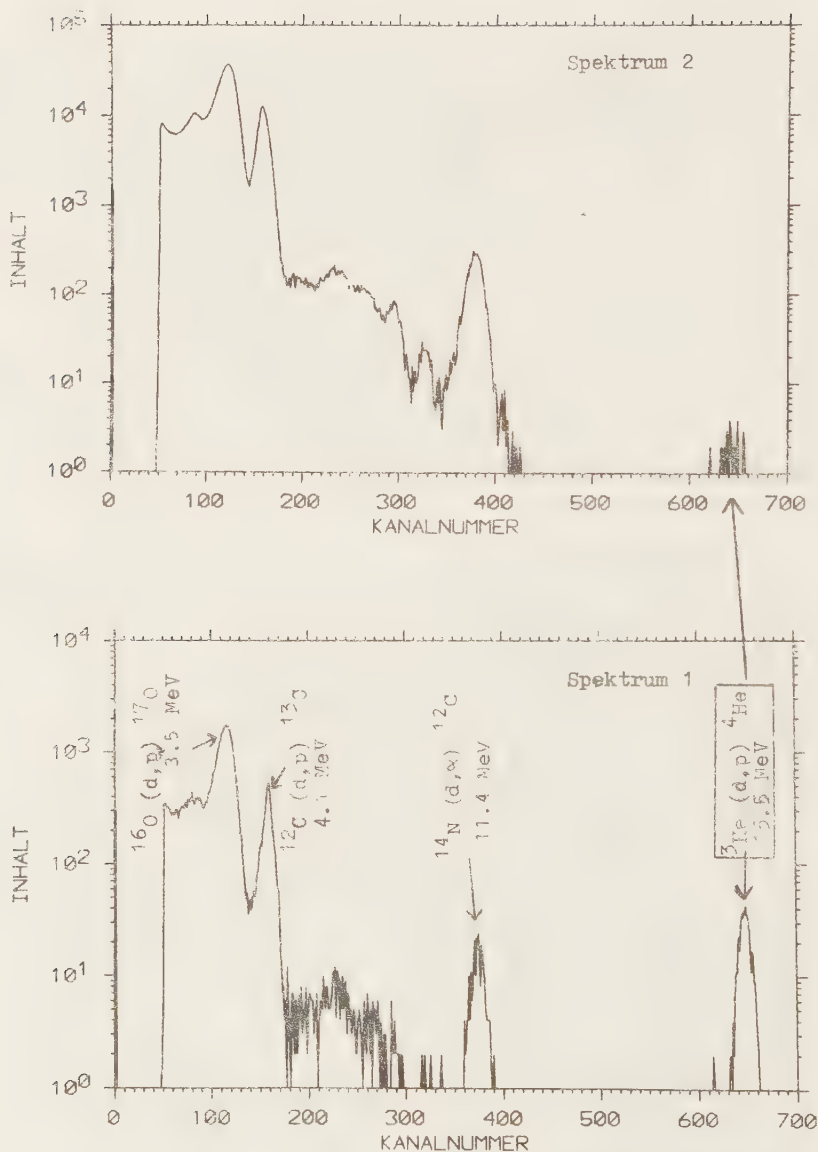


Abb.20: Messpektren für eine Kernnachweisreaktion eines 2 MeV d-Strahl auf einen Ta-Absorber

Bezogen auf die nachgewiesene He-Menge am Brennfleck ist in der restlichen Folie danach $\leq 1\%$ He gelöst. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß weiteres He erst am Schmelzpunkt das Ta-Wirtsgitter verläßt, wie dies bei Ni beobachtet wird (von den Driesch; persönliche Mitteilung). Ein Aufschmelzen von Ta ist auf Grund des hohen Schmelzpunktes ($T = 3269\text{ K}$) bei dieser experimentellen Anordnung nicht durchführbar. Außerdem gibt es Hinweise dafür, daß zum Teil He bereits bei Temperaturen $T \leq 370\text{ K}$ das Ta-Gitter verläßt. Diese Temperatur stellt sich vor dem nachweis und während dem Ausheizvorgang der gesamten Extraktionsanlage als Proben-temperatur ein (vgl. Abschnitt 3.4).

Kernreaktionsmethode

In Abbildung 20 sind zwei typische Spektren der Kernreaktionsmethode dargestellt. Sie werden durch Beschuß der Ta-Folie mit einem 2 MeV d-Strahl erhalten. Die einigen Linien zuzuordnenden Kernreaktionen sind mit den theoretischen Reaktionsenergien angegeben. Spektrum (1) ist am Brennfleck, Spektrum (2) am Rand außerhalb der Implantationsstelle aufgenommen. Die höhere He-Konzentration am Brennfleck führt zu kürzeren Messzeiten, dies erklärt die unterschiedlichen Ordinatenwerte der beiden Spektren.

Man erkennt die deutliche Trennung der 15.5 MeV p-Linie der Reaktion ${}^3\text{He}(\text{d},\text{p}){}^4\text{He}$ von den anderen Linien. Dies zeigt, daß die Kernreaktionsmethode eine zuverlässige und empfindliche Nachweismethode darstellt. Eine Störung durch andere Reaktionen ist auszuschließen. Bei einigen Proben wird kein He außerhalb der Implantationsstelle wiedergefunden. Bei solchen Proben verbleibt die gesamte implantierte He-Menge am Brennfleck, selbst nach Lagerung der Ta-Folie bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck über mehrere Wochen. Das teilweise Auftreten von He außerhalb des Brennfleckes wird vermutlich durch die Wobbelung des Ionenstrahls während der Implantation verursacht. Dabei kann es zu einer Streuung an der letzten Blende vor dem Target und damit zu einer kurz-

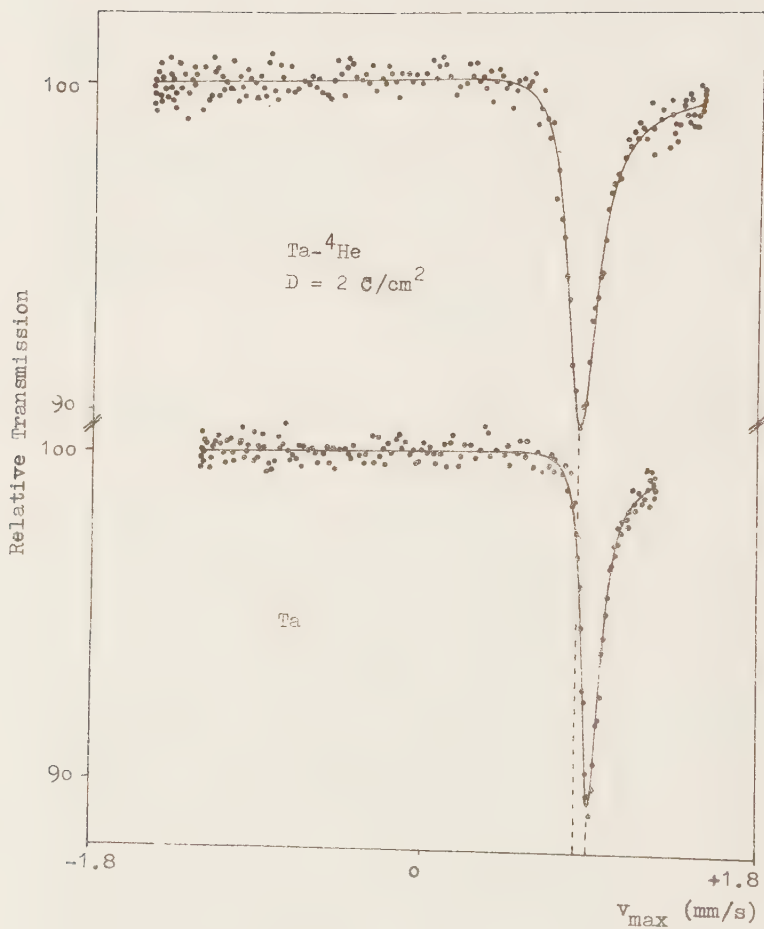


Abb.21: Mössbauerspektren vor bzw. nach Implantation mit ^4He .

zeitigen Verbreiterung des Strahls, über den Brennfleck hinaus, kommen. Möglicherweise wird durch diese geringe Dosis außerhalb des Brennfleckes die Neigung zum Blistering herabgesetzt und die Diffusion von He in das unbestrahlte Wirstgitter ermöglicht. Ist He am Rand der Folie nachweisbar, so findet sich üblicherweise 10% der eingelagerten He-Menge außerhalb des Brennflecks wieder.

5.2 Messungen bei Raumtemperatur

Alle Mössbauer-Messungen, über die im folgenden berichtet wird, sind am Rand der Folie, also außerhalb des Brennflecks, durchgeführt worden.

Die Mössbauer-Resonanzlinie von ^{181}Ta verschiebt sich durch He-Implantation zu niedrigeren Übergangsenergien hin. Dies ist gleichbedeutend mit einer Zunahme der Elektronendichte am Ta-Kernort (vgl. Gleichung 2.3).

Zwei Mössbauerspektren, das eine vor, das andere nach der He-Implantation, sind in Abb. 21 wiedergegeben. Die gemessenen Isomerieverschiebungsänderungen sind zwar sehr gering, aber $1/10$ bis $1/2$ der experimentellen Linienbreite deutlich außerhalb der Fehlergrenzen.

Die Änderung der Isomerieverschiebung weist keinen linearen Zusammenhang mit der implantierten He-Konzentration auf, wie man es möglicherweise in Analogie zu den Ta-H Systemen erwarten könnte. Dies ist insofern nicht überraschend, da sich wie oben gezeigt der Großteil des implantierten He am Brennfleck wiederfindet. Trägt man die gemessene Isomerieverschiebung als Funktion der Implantationsdosis D ab, wie in Abbildung 22 geschehen, so lassen sich Zusammenhänge verstehen. Die Isomerieverschiebungsänderung erweist sich als probenabhängige Größe (vgl. Probe 1, 2 und 3). Für drei verschiedene Absorbertypen unterschiedlicher Ausgangsreinheit, die sich in verschiedenen Werten für die Isomerieverschiebung vor der He-Implantation widerspiegelt, beobachtet man zunächst eine lineare Abnahme mit der Implantationsdosis D . Von einer Sättigungsdosis an bringt eine weitere Bestrahlung mit He keine Abnahme der Isomerieverschiebung mehr.

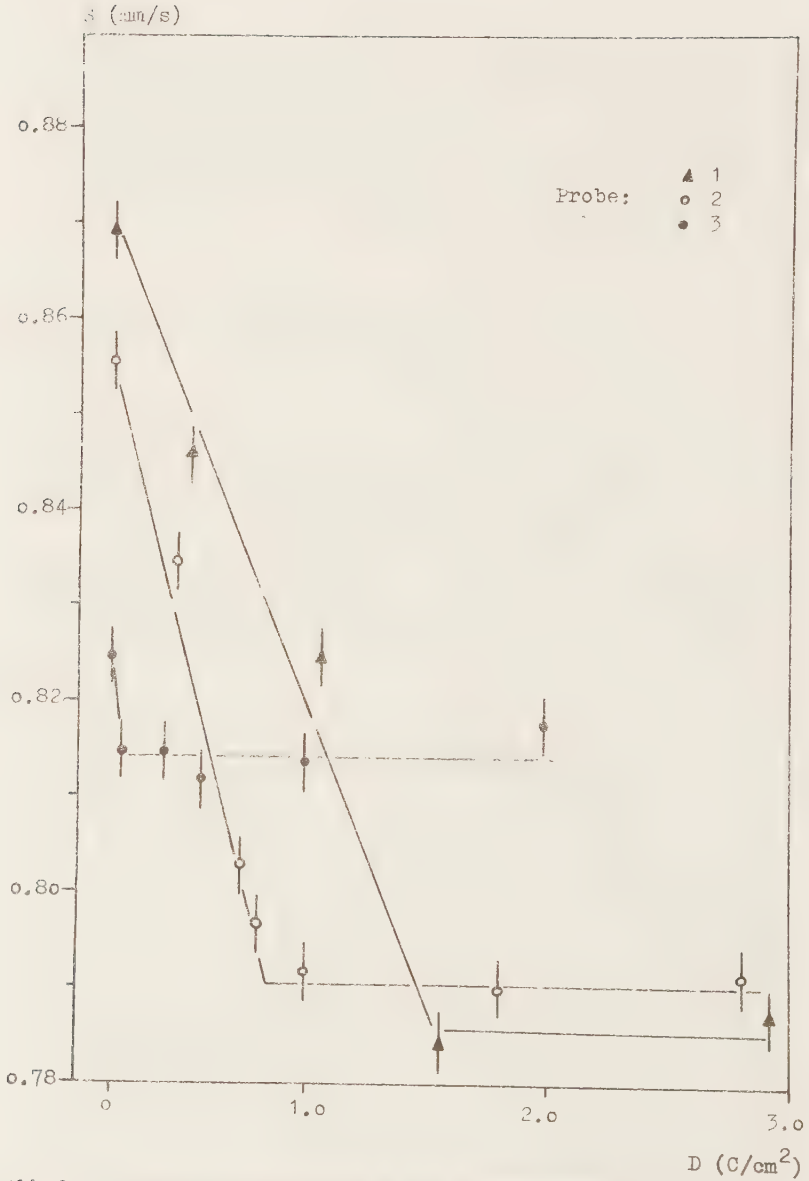


Abb.2a: Isomerieverschiebung S als Funktion der Implantationsdosis D für Ta-He Systeme und Ta-Folien unterschiedlicher Ausgangsreinheit

Die unterschiedliche Absorber-Isomerieverschiebung in der hier vorliegenden Größenordnung, bei vergleichbarer Linienbreite, läßt auf unterschiedliche H-Kontaminationen schließen. Die durch He-Implantation beobachtete Isomerieverschiebungsabnahme kann drei verschiedene

- He-induzierter Effekt ist aus den im Abschnitt 5.3 erläuterten Temperaturmessungen auszuschließen.
- H verläßt während der Implantation das Ta-Gitter.
- H wird an He-Atomen getrappt.

Um diese Hypothesen zu überprüfen und um zu klären in welcher Form He in das Ta-Gitter eingebaut ist, wird das folgende Experiment durchgeführt. Eine zuvor ausgeheizte Ta-Folie

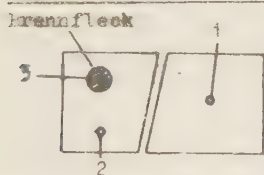


Abb.23: Nach He-Implantation zerschnittene Ta-Folie mit möglichen Messpunkten

wird mit He ($D = 1.6 \text{ C/cm}^2$) bestrahlt. Nach der Implantation zerschneidet man die Folie in zwei Hälften, so daß eine den Brennfleck enthält, dabei aber groß genug ist, um noch eine Messung außerhalb des Brennfleckes zuzulassen. Auf diese Weise entstehen wie in Abbildung (23) vermerkt drei verschiedene Messpunkte.

Beide Folien können jetzt getrennt im UHV ($p \approx 2 \cdot 3 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$) getempert werden. Die Temperzeiten betragen üblicherweise 15-20 min. Von den getemperten Folien werden dann bei Raumtemperatur Mössbauerspektren aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung (24) und (25) zusammengestellt.

In beiden Abbildungen ist jeweils die Isomerieverschiebung der unbeladenen Folie als Referenzlinie eingezeichnet. Bis zu Tempertemperaturen $T = 1700 \text{ K}$ beobachtet man eine Zunahme der Isomerieverschiebung, gepaart mit einer gleichzeitigen Linienverbreiterung. Dies ist auf eine O,N-Aufnahme in das Ta-Gitter zurückzuführen (Salomon 1976). Ab einer Temperatur $T = 2180 \text{ K}$ entweicht nach den Vakuumextraktionsmessungen (vgl. Abschnitt 5.1) zum Teil He. Im Mössbauerspektrum mißt man von da an eine Isomerieverschiebung, die dann bis zur maximal erreichbaren Tempertemperatur konstant

bleibt, sofern die gleichen Ausheizbedingungen (Vakuum etc.) gewählt werden. Es fällt auf, daß die Probe, die den Brennfleck nicht enthält, eine Isomerieverschiebung zeigt, die noch deutlich unterhalb jener liegt, welche man bei der unbeladenen Folie mißt.

Die andere Hälfte der Probe, also jene mit dem Brennfleck wird nur bei $T = 2180$ K getempert. Die Ergebnisse sind in Abbildung (25) dargestellt.

Der vor der Tempierung gemessene Unterschied in der Isomerieverschiebung zwischen den Messpunkten (3) am Brennfleck und (2) am Rand bleibt erhalten. Die Isomerieverschiebung am Rand dieses Folienstückes, Messpunkt (2), ist offensichtlich identisch mit jener von Messpunkt (1). Dies ist insofern bemerkenswert, da beide Folienstücke eine getrennte Behandlung erfahren.

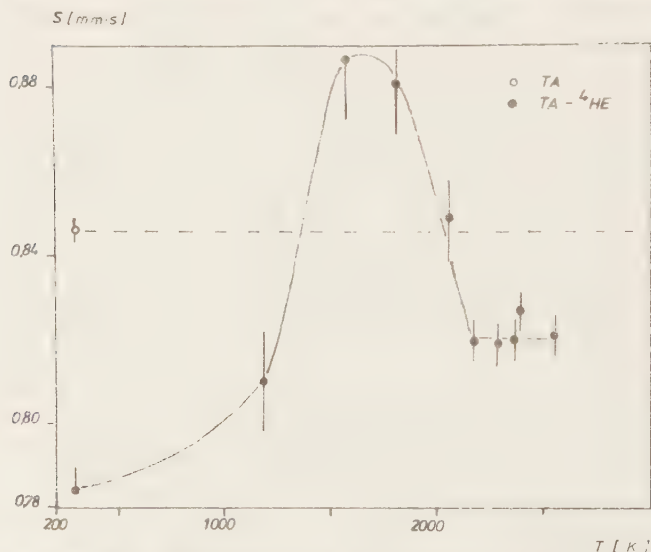


Abb. 24: Bei Raumtemperatur gemessene Isomerieverschiebung S in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T einer Ta-He Probe

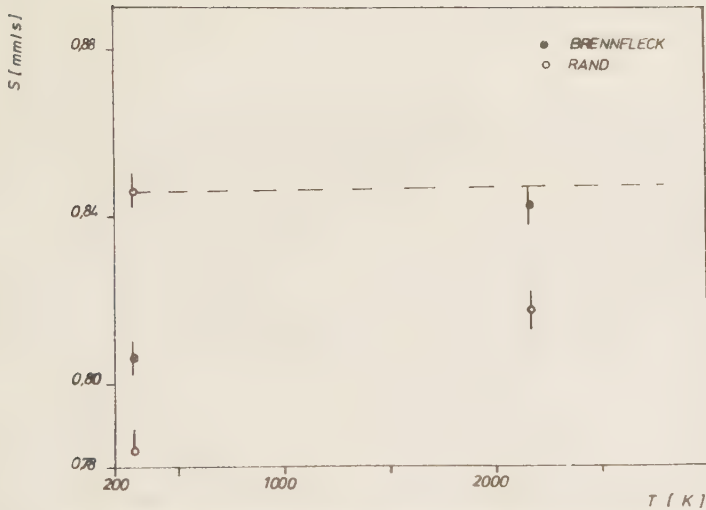


Abb. 25: Bei Raumtemperatur gemessene Isomerieverschiebung S in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T einer Ta-He Probe mit Brennfleck

Es ist nach den Ergebnissen des Abschnittes 5.1 davon auszugehen, daß nach der Temperung bei $T = 2180$ K sich noch He im Ta-Gitter befindet. Da dem System durch das Tempern nach der Implantation (gleiche Bedingungen wie beim Ausheizen vor der Implantation) auch die gleiche H-Menge zur Lösung angeboten wird, kann auch eine gleiche H-Kontamination im Ta-Gitter nach dem Tempern vorausgesetzt werden. Diese Annahme wird durch den Verlauf der Messkurve ab $T = 2180$ K gut bestätigt (s. Abb. 24). Stets wird die gleiche Isomerieverschiebung und damit die gleiche H-Konzentration in der Ta-Folie gemessen. Da nach der Temperung eine Isomerieverschiebung gemessen wird, die sogar noch unter jener der unbestrahlten Probe liegt, ist auszuschließen, daß H während der Implantation von He da Ta-Gitter verläßt.

Offensichtlich enthält auch jene Probe nach der Temperung noch He, die vom Brennfleck getrennt ist. He wird demnach auch in Ta stabil an Gitterdefekten getrappt, wie dies bereits an W (Kornelson 1972; Picraux 1974) und Cu (Blewer 1974) beobachtet wurde. Die He-Leerstellenkonfigurationen sind bei diesen Materialien bis zu hohen Temperaturen stabil.

Der Unterschied der Isomerieverschiebung am Rand und am Brennfleck, an dem auch eine deutliche Linienverbreiterung gemessen wird, bleibt trotz Temperung bei $T = 2180 \text{ K}$ erhalten. Auch optisch läßt sich an der Implantationsstelle oberflächlich eine Verformung der Folie erkennen. Hier wird Blasenbildung des Implantats angenommen, die zu einer bleibenden mechanischen Zerstörung des Ta-Gitters und damit zu einer Änderung der Isomerieverschiebung führt.

Die Ergebnisse der Messungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Nachweisbare He-Mengen verlassen bei $T = 2170 \text{ K}$ das Ta-Gitter.
- Bei entsprechender Wahl der Implantationsbedingungen (geringe Dosis) wird He zum Teil auch außerhalb der Implantationsstelle gelöst.
- Es wird davon ausgegangen, daß das eingelagerte He zum Teil an Leerstellen getrappt wird.
- He ist Trappingstelle für H.

5.3 Temperaturmessungen an Ta- $^3,4\text{He}$ Systemen

In diesem Abschnitt wird über Tieftemperaturmessungen an Ta-He Systemen berichtet. Die Messkurven sind in Abbildung 26. Als Vergleich ist die Messkurve einer Probe vor der He-Implantation mit eingezeichnet. In Tabelle 4 sind einige wesentliche Daten der verschiedenen Absorber zusammengestellt.

Messkurve	Implantat	Dosis $D \text{ (C/cm}^2\text{)}$	$c \text{ (H/Ta) vor}$ Implantation
1	^4He	1.8	$4.1 \cdot 10^{-4}$
2	^4He	0.8	$25.0 \cdot 10^{-4}$
3	^3He	1.0	$4.1 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4: Daten zu den in Abb.26 wiedergegebenen Messkurven verschiedener Ta-He Systemen

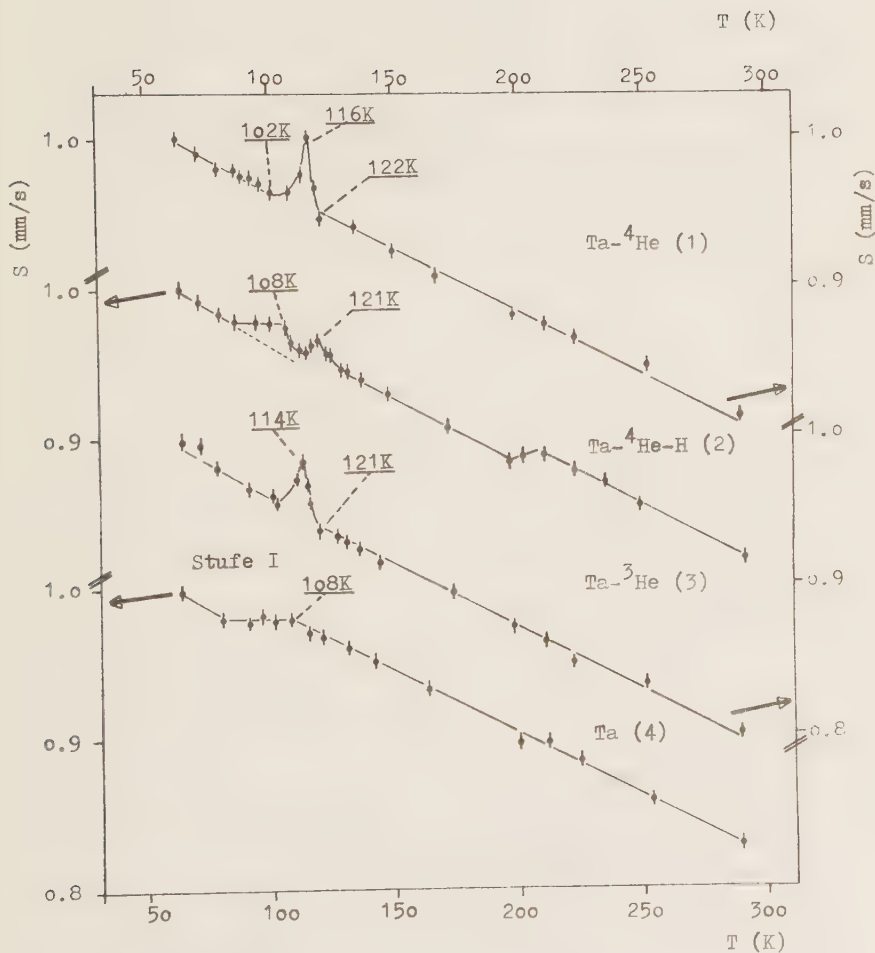


Abb. 26: Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung verschiedener $Ta-^3, ^4He$ Systeme

Die Messkurven 1 und 2 stammen von Absorbern unterschiedlicher H-Konzentration vor der Implantation, die dann jeweils mit ^4He beladen werden. Messkurve 3 stammt von einem $\text{Ta-}^3\text{He}$ System und Messkurve 4 ist von einer unbeladenen, ausgeheizten Folie.

Die Messkurven 1 und 3 zeigen ein vollständiges Verschwinden der in Abschnitt 4.2 diskutierten Stufe I. Sie wurde als Relaxationsstufe des diffundierenden H erklärt. In Messkurve 4 ist diese Stufe zur Orientierung noch einmal eingezeichnet. Das Fehlen dieser Stufe ist als weiterer experimenteller Beweis für das Modell des H-Trappings an He anzusehen. Bei Probe Ta-2.1 (Messkurve 2) ist offensichtlich nicht der gesamte H getrappt. Stufe I, beginnend bei $T_c = 108\text{ K}$, ist noch zu erkennen. Ebenso läßt sich noch eine sprunghafte Änderung der Isomerieverschiebung bei 215 K ausmachen. Der Kernreaktionsnachweis (vgl. Abschnitt 5.1) zeigt eine eindeutige Korrelation zwischen gelöstem He außerhalb der Implantationsstelle und dem bei 115 K gefundenen Peak in der Isomerieverschiebung, d.h. der Peak tritt nur bei solchen Proben auf, welche gelöstes He außerhalb der Implantationsstelle zeigen.

Da die Röntgenfluoreszenzspektroskopie als integrales Messverfahren über sehr viele Ta-Atome mittelt, kann dieser Peak in der Isomerieverschiebung nur mit interstitiell gelöstem He im Zusammenhang stehen. Lokal getrappte He-Atome können keine Wirkung auf alle Ta-Atome ausüben.

Es ist davon auszugehen, daß der Peak in der Isomerieverschiebung mit der He-Diffusion verbunden ist. Messungen an W (Wagner 1979) weisen in diese Richtung. In dieser Arbeit wurde He mit einer Implantationsenergie eingelagert, die unterhalb jener Energie liegt um Fehlstellen im Gitter zu erzeugen. He ist somit nur interstitiell gelöst. Es zeigt sich dabei, daß das eingelagerte ^4He bis 90 K völlig immobil im W-Gitter verbleibt, die He-Diffusion bei Temperaturen $90 \leq T \leq 110\text{ K}$ einsetzt und sofort sehr schnell ist.

Im folgenden Abschnitt soll versucht werden, den experimentellen Befund an He-Diffusionsmodellen zu diskutieren.

5.4 Diskussion möglicher He-Diffusionsmodelle

Drei Modelle bieten sich zur Erklärung des bei $T = 115 \text{ K}$ gemessenen Peaks in der Isomerieverschiebung an. Wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt wurde, ist dieser Peak mit der He-Diffusion gekoppelt. Die verschiedenen Modelle werden der Temperaturkurve folgend entwickelt.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die Isomerieverschiebung bei $T = 65 \text{ K}$ für alle Proben gleich ist. Sie ist unabhängig davon ob He implantiert wird oder nicht. Diese Feststellung stützt die Schlußfolgerungen des Abschnittes 4.2.

Modell A

Dieses Modell soll zunächst an den Messkurven 1 und 3 diskutiert werden. He ist bis 100 K ausgeschieden und völlig immobil. Die He-Atome trappen H, es bilden sich Moleküle $(\text{HHe})^+$. Diese Moleküle wurden beobachtet (R.v. Frentz 1974), die Bindungsenergie liegt nach theoretischen Rechnungen (Peyerimhoff 1965) bei $1,74 \text{ eV}$. Ab 100 K beginnt die Diffusion der $(\text{HHe})^+$ -Moleküle, die Zunahme der Isomerieverschiebung von dieser Temperatur an ist auf das bei der Diffusion mitgeführte H zurückzuführen. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur bricht das $(\text{HHe})^+$ -Molekül auf, He diffundiert alleine durch das Ta-Gitter und H wird erneut, jedoch nun an anderen He-Atomen getrappt. Hierzu kommen He-Atome in Frage, die an Leerstellen getrappt sind, wie dies in Abschnitt 5.2 ausgeführt wurde. Die Schwierigkeit bei diesem Modell besteht darin, den Mechanismus mit abnehmender Temperatur zu verstehen. Es ist nicht einzusehen, warum ein langsamer werdendes He-Atom in der Lage sein soll Detrapping-Prozesse zu verursachen. Es müßte sich wieder ein H-Atom zur Bildung des $(\text{HHe})^+$ -Moleküls holen. Konsequenterweise sollten dann unterschiedliche Bindungsenergien für H an He existieren. He in Clustern an Fehlstellen im Gitter getrappt (Wilson 1976) würde demnach eine andere Bindungsenergie für H besitzen als isolierte He-Atome, und zwar eine größere. Dies führt aber auf die prinzipielle Schwierigkeit dieses Modells.

Der geschilderte Prozess funktioniert nur mit zunehmender Temperatur und auch nur einmal. Die untersuchten Proben sind aber zuvor bei Raumtemperatur gelagert, so daß der Peak in der Isomerieverschiebung nach diesem Modell eigentlich nicht auftreten sollte.

Modell B

Auch dieses Modell soll anhand der Messkurven 1 und 3 diskutiert werden. Genauso wie im vorangegangenen Modell wird He als ausgeschieden und völlig immobil bis zu einer Temperatur $T = 100$ K angenommen. He trappt in diesem Zustand den im Ta-Gitter ebenfalls noch gelösten H. Von einer Temperatur $T = 102$ K an beginnt He zu diffundieren. Wodurch der getrappte H frei wird. Der diffundierende H ist allein für die Zunahme der Isomerieverschiebung verantwortlich. Ab 114 K (für ^3He) und 116 K (für ^4He) ist die He-Diffusion dann ebenfalls so schnell, daß im zeitlichen Mittel jedes Ta-Atom zusätzlich vom He beeinflusst wird. Die Abnahme der Isomerieverschiebung von 114-121 K (^3He) bzw. 116-122 K (^4He) wäre dabei durch einen analogen Formalismus zu beschreiben, wie dies in Gleichung (2.4) und (2.6) für die H-Diffusion geschehen ist. Der Unterschied zur H-Diffusion ist dabei, daß bei der He-Diffusion der elektronische Anteil zur Isomerieverschiebungsänderung ein anderes Vorzeichen hat, d.h. zu der beobachteten Elektronendichtezunahme am Ta-Kernort führt. Der Peak in der Isomerieverschiebung wird also durch zwei unabhängige, sich gegenseitig kompensierende Effekte erklärt. Dies führt auf eine Schwierigkeit in diesem Modell. Es erscheint nicht zwingend zu sein, daß die H-induzierte Elektronendichteabnahme am Ta-Kernort von der gleichen Größenordnung sein soll, wie die He-induzierte Elektronendichtezunahme.

Andererseits bereitet es Schwierigkeiten in diesem Modell frei beweglichen H für $T \approx 100$ K zu erklären. Gibt es ihn trotzdem, so sollte die für $T \approx 122$ K gemessene Isomerieverschiebung um die He-induzierte Isomerieverschiebungsänderung verringert sein. Das Vorhandensein frei beweglichen H unterhalb des He-Peaks zeigt das Auftreten der H-Relaxations-

stufe bei Messkurve 2. Außerdem ist die Isomerieverschiebung bei $T \geq 122$ K nicht um einen He-induzierten Beitrag verringert.

Modell C

Das letzte Modell ist jenes, das sich am besten mit dem experimentellen Befund in Einklang bringen läßt. Hierbei wird davon ausgegangen, daß H bis Raumtemperatur und möglicherweise auch bei höheren Temperaturen an He getrappt ist. Hierfür kommen nur He-Atome in Frage, die an Gitterdefekten getrappt sind (vgl. Abschnitt 5.2). Das zunächst immobile, ausgeschiedene He beginnt bei einer Temperatur $T = 102$ K zu diffundieren. Der Peak in der Isomerieverschiebung wird nur auf He-induzierte Beiträge zur Isomerieverschiebung zurückgeführt.

Die anfänglich langsame He-Diffusion führt zu einer makroskopischen Gitteraufweitung, die sich in einer Abnahme der Elektronendichte am Ta-Kernort niederschlägt. Wird mit steigender Temperatur die Diffusion des He schnell genug, erfährt im Mittel jedes Ta-Atom zusätzlich eine He-induzierte Elektronendichteerhöhung durch eine Kompression der Ta-Elektronenhülle durch ein benachbartes He-Atom. Letztere wirkt der Elektronendichterniedrigung durch Gitteraufweitung entgegen und kompensiert sie schließlich ganz im Grenzfall schneller Diffusion.

Von hoher Temperatur kommend, entspricht dann $T = 122$ K dem Anfangspunkt eines He-Relaxationsüberganges, wie man ihn für H bei 108 K beobachten kann. Bei 122 K sollte He eine mittlere Verweildauer τ_r auf einem Zwischengitterplatz von $\tau_r = 1.76 \cdot 10^{-10}$ s haben.

Mit diesem Modell läßt sich auch widerspruchsfrei die Messkurve 2 erklären. Offensichtlich ist bei dieser Probe nicht aller H an He getrappt. Von tiefen Temperaturen kommend wird frei diffundierender H im Mössbauerspektrum (Relaxationsübergang) sichtbar. Die einsetzende He-Diffusion ab $T = 102$ K behindert die H-Diffusion in einer Weise, daß H langsamer diffundiert, im Mössbauerspektrum somit wieder der Zustand

langsamere Relaxation zu messen ist. Dies führt zu einer Absenkung der Isomerieverschiebung zwischen 108 K und 121 K. Diese wiederum wird von der Isomerieverschiebungszunahme durch He-verursachte Gitteraufweitung überdeckt. Somit tritt das bei 116 K in Messung 1 beobachtete Maximum des Isomerieverschiebungspeaks schwächer und nach höherer Temperatur hin verschoben auf. Für $122 \text{ K} \leq T \leq 180 \text{ K}$ mißt man dann den Verlauf der Isomerieverschiebung mit der Temperatur, so wie man sie bei einer Ta-H Probe mit $c = 3.3 \cdot 10^{-4}$ erwartet. Da bei dieser Probe Stufe II (H-Ausscheidung vgl. Abschnitt 4.2) gemessen wird, gibt die angegebene Konzentration $c = 3.3 \cdot 10^{-4}$ die H-Restlöslichkeit bei $T = 108 \text{ K}$ an und steht damit in Widerspruch zur Messung Ta-2 (vgl. Abschnitt 4.2) mit einer dort bestimmten Restlöslichkeit von $c = 8.1 \cdot 10^{-4}$. Es folgt daraus, daß interstitiell gelöstes He die H-Löslichkeit in diesem Temperaturbereich beeinflusst.

Setzt man voraus, daß sämtliches mit der Kernnachweismethode gefundene He außerhalb des Brennflecks interstitiell gelöst ist, läßt sich nach diesem Modell ω_{He} berechnen. ω_{He} ist die von einem He-Atom induzierte Isomerieverschiebung. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich die He-Diffusion von der H-Diffusion (Tetraederplatz-Diffusion etc., vgl. Abschnitt 2.2) nicht unterscheidet.

Demnach ist: $\omega_{\text{He}} = 3.8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$

Der Fehler läßt sich nur sehr schwer abschätzen, sollte aber nicht mehr als 50% ausmachen.

Das letzte Modell scheint die tatsächlichen Gegebenheiten am besten zu beschreiben.

VI. Literaturverzeichnis

- G.Alefeld; G.Schaumann; J.Tretkowski; J.Völkl
Phys.Rev.Let. 22 (1969) 697
- G.Alefeld; J.Völkl;
in: Hydrogen in Metals Bd.I und Bd.II; Berlin 1978
- H.H.Andersen; H.Simonsen; H.Sørensen
Nucl.Phys. 125 (1969) 171
- H.H.Andersen; J.F.Ziegler
Hydrogen Stopping Powers and Ranges in all Elements
New York 1977
- H.Asano; Y.Ishino; R.Yamada; M.Hirabayashi
J.Solid State Chem. 15 (1975) 45
- R.Behrisch; B.M.V.Schertzer
Thin Solid Films 19 (1973) 247
- R.S.Elewer
Proc.Int.Conf.Appl.Ion Beams to Metals (1974) 557
- N.Boes; H.Züchner
Z.Naturforschung 31a (1976) 754
- H.Buck; G.Alefeld
Phys.Stat.Sol.(b) 49 (1972) 317
- H.Danneberg;
Met.Technik 15 (1961) 977
- G.Dearnaley; Ion Penetration and Channelling
in: Ion Implantation; Amsterdam (1973)
- V.A.Dornow; J.Binder; A.Heidemann; G.M.Kalvius; G.Wortmann
Nucl.Instr.Meth. 163 (1979) 491
- D.E.Eastman; J.K.Cashion; A.C.Switendick
Phys.Rev.Let. 27 (1971) 35
- K.Faber; H.Schultz
Scrip.Met. 6 (1972) 1065
- A.Faibis; G.Goldring; Z.Vager
Phys.Rev.Let. 39 (1977) 695
- J.S.Faulkner
Phys.Rev. B13 (1976) 2391
- L.Foldy; J.Walecka
Nuovo Cimento 34 (1964) 1026

- R.V.Frentz; K.Luchner; H.Micklitz; V.Wittwer
Phys.Let. 47A (1974) 301
- E.Fromm; E.Gebhardt
Gase und Kohlenstoff in Metallen; Berlin (1976)
- Y.Fukai; S.Kazama; K.Tanaka; M.Matsumoto
Solid State Comm. 19 (1976) 507
- R.Hanada; T.Suganuma; H.Kimuro
Scrip.Met. 6 (1972) 483
- A.Heidemann
Diplomarbeit Technische Universität München (1974)
- A.Heidemann; G.Kaindl; D.Salomon; H.Wipf; G.Wortmann
Phys.Rev.Let. 36 (1976) 213
- A.Heidemann
Berichte des Arbeitstreffens d.Nukl. Festkörper-
physik (1977)
- A.Heidmann; H.Wipf; G.Wortmann
Hyperfine Interactions 4 (1978) 844
- A.Heidemann
Dissertation; Technische Universität München (1979)
- V.Heintze
Dissertation; Universität Bochum (1975)
- M.Hirabayashi; S.Yamaguchi; H.Asano; K.Hiraga
in: Order-Disorder Transformations in Alloys
Hrg.: H.Warlimont; Berlin (1974) 266
- G.Kaindl; D.Salomon; G.Wortmann
Mössbauer Effect Methodology 8 (1972) 211
- G.Kaindl; D.Salomon
Phys.Rev.Let. 30 (1973) 579
- G.Kaindl; D.Salomon; G.Wortmann
Phys.Rev. B 8 (1973) 1912
- G.Kaindl; D.Salomon; G.Wortmann
in: Mössbauer Isomer Shifts; Hrg.: G.K.Shenoy;
F.E.Wagner (1978) Amsterdam; S.561ff
- A.P.Kanter; P.J.Cooney; L.S.Gammel; K.O.Groeneveld; W.J.Pietsch;
A.J.Ratkowski; Z.Vager; B.J.Zabransky
Phys.Rev.A 20,3 (1979)
- K.W.Kehr
Berichte der Kernforschungsanlage Jülich Nr.1211 (1975)

- M.Kokkinidis; Diplomarbeit Technische Universität München
(1977)
- E.V.Kornelson
Ra.Effects 13 (1972) 227
- R.Kubo; in: Fluktuation, Relaxation and Resonance in Magnetic
Systems; Hrg.: D.TerHaar; London (1962)
- R.Laubert; F.K.Chen
Phys.Rev.Let. 40 (1978) 174
- P.Lecocq; C.Wert
Thin Solid Films 25 (1975) 77
- G.Leibfried; Bestrahlungseffekte in Festkörpern
Stuttgart 1965
- R.S.Leigh; B.Szigati; V.K.Tewary
Proc.R.Soc. A320 (1971) 505
- E.Leminen; A.Fontell;
Rad.Effects 22 (1975) 39
- L.F.Mattheis
Phys.Rev. B1 (1970) 373
- McLellan; H.Oates
Acta Met. 21 (1973) 181
- W.Möller
Dissertation; Universität Bochum (1975)
- L.C.Northcliffe; R.F.Schilling
Nuclear Data Tables A7 (1970) 233
- A.S.Nowick;
in: Diffusion in Solids; New York (1975)
- V.F.Petrinin; V.A.Somenkov; S.Sh.Shil'shtein; A.A.Chertkov
Sov.Phys.Cryst. 15 (1970) 137
- S.Peyerimhoff
J.Chem.Phys. 43 (1965) 998
- H.Pfeiffer; H.Peisl
Phys.Let. 60A (1976) 363
- M.A.Pick; J.D.Davenport; Myron Strongin; G.J.Dienes
Phys.Rev.Let. 43 (1979) 286
- M.Picraux; F.L.Vook
in: Applications of Ion Beams to Metals; New York
(1974) 407

- D. Richter
Dissertation Technische Universität Aachen (1977)
- K. Rosan; H. Wipf
Phys. Stat. Sol. (a) 38 (1976) 611
- D. Salomon; W. Wallner; P. J. West
Mössbauer Effect Meth. 10 (1976) 291
- C. Sauer; E. Matthias; R. L. Mössbauer
Phys. Rev. Let. 21 (1968) 961
- C. Sauer
Z. Physik 222 (1969) 439
- T. Schober; A. Carl
Scrip. Met. 11 (1977) 397
- T. Schober; H. Wenzl
in: Hydrogen in Metals Bd. II; Berlin (1978)
- G. K. Shenoy; F. E. Wagner; G. M. Kalvius
in: Mössbauer Isomer Shifts; Amsterdam (1978)
- U. Shimony
Nucl. Inst. Meth. 37 (1965) 348
- D. Slotfeld-Ellingsen; B. Pedersen
Phys. Stat. Sol. (a) 25 (1974) 115
- V. A. Somenkov; A. V. Gurskaya; M. G. Zemlyanov; M. E. Kost; N. A. Chernoplekoo; A. A. Chertkoo
Sov. Phys. Sol. State 10 (1969) 2123
- J. G. Stevens; V. E. Stevens
Mössbauer Effect Data Index; London 1973
- B. Stöbel; K. Länger; H. E. Bömmel
Appl. Phys. 9 (1976) 39
- N. J. Taylor
Surf. Science 2 (1966) 544
- V. K. Tewary
J. Phys. F 3 (1973) 1515
- M. W. Thompson; Defects and Radiation Damage in Metals
Cambridge (1969)
- G. T. Trammel; J. P. Hannon
Phys. Rev. 180 (1969) 337
- E. Veleckis; R. K. Edwards
J. Phys. Chem. 73 (1969) 683

- L. Verdini
Ric. Sci. 38 (1968) 411
- J. Völkl; G. Alefeld
in: Hydrogen in Metals Bd. I; Berlin (1978)
- A. Wagner; D. N. Seidman
Phys. Rev. Let. 42 (1979) 515
- H. Wegner
Proc. Int. Conf. on Mössbauer Spektroskopie; Cracow
Poland (1975) vol. 2; 257
- D. G. Westlake; T. H. Wang; R. K. Sundfors; P. A. Fedders; D. I. Bolef
Phys. Stat. Sol. (a) 25 (1974) K35
- A. R. Williams; J. Kübler; C. D. Gelatt
IBM Research Report RC 7328 (31553) (1978)
- W. D. Wilson; C. L. Bisson; D. E. Amos
J. Nucl. Mat. 53 (1974) 154
- W. D. Wilson; M. I. Baskes; C. L. Bisson
Sandia Laboratories Rep. 75-8709 (1976)
- J. Zbasnik; M. Mahnig
Z. Physik B23 (1976) 15
- J. F. Ziegler
Helium Stopping Powers and Ranges in all Elements
Vol. 4; New York (1977)

Für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und die zur Verfügung gestellten Mittel danke ich Herrn Prof. Dr. S. Methfessel.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Kaindl für die gründliche Einführung in die experimentelle Handhabung der Tantal-Mössbauerspektroskopie. Herrn Dr. H. Micklitz danke ich für sein stetes Interesse an der Arbeit und für anregend, helfende Diskussionen.

Herrn Dr. W. Möller und Herrn Dipl. Phys. T. Pfeiffer danke ich für wertvolle Anleitung und Hilfe bei der Bedienung des Beschleunigers, wie auch der Beschleunigercrew des DTL um Herrn Dipl. Phys. K. Brand, die einem den Glauben an die Funktionsfähigkeit des öffentlichen Dienstes zurückzugeben imstande ist.

Ein Dankeschön will ich auch an alle Werkstätten für die Bearbeitung vielfältiger, umfangreicher Aufträge richten und nicht zuletzt auch an die Mannschaft des Isotopenlabors, stellvertretend sei hier Herr Dr. M. Roth genannt, die hilfreich bei allen Problemen im Bereich der radioaktiven Arbeiten waren.

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545 / 8791